

Treball de Fi de Grau

**Grau en Enginyeria Química**

**Obtenció de materials ceràmics compostos base  
zircònia amb millors propietats mecàniques**

**MEMÒRIA**

**Autor:** Martí Castan i Rallo  
**Director:** Joan Josep Roa Rovira  
**Co-Directora:** Maria Martínez Martínez  
**Convocatòria:** Juny 2018



Escola Tècnica Superior  
d'Enginyeria Industrial de Barcelona





## Resum

El  $\text{ZrO}_2$  (anomenat també Zircònia) és conegut des de fa milers d'anys per les seves gemes, també anomenades falsos diamants. El nom del semi-metall (Zirconi) prové de l'àrab *Zargon* que significa or en color, que prové de dos paraules perses *Zar* (or) i *Gun* (color). El seu òxid va ser descobert el 1789 com a producte d'una reacció després d'un procés d'escalfament de gemes pel químic alemany *Martin Heinrich Klaproth*.

Aquest treball està organitzat en diferents apartats, es comença amb una introducció per entrar en matèria i donar a conèixer el material; quines característiques presenta, propietats del ceràmic, diferents aplicacions i sobretot, què es pot fer per millorar-lo a nivell mecànic mitjançant la mescla amb Alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Durant el transcurs s'especifiquen quins són els mètodes i tècniques utilitzades per començar des de les pols bàsiques fins a obtenir els resultats que permetran arribar a les conclusions finals.

La més destacable és la presència d'una tendència positiva en la duresa (Vickers) mentre que la tenacitat es manté més o menys constant amb l'addició d'Alúmina. A nivell microestructural s'observa que a mesura que augmenta la quantitat d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  la mida de gra del  $\text{ZrO}_2$  es va reduint mentre que la de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  es manté constant. Remarcar que en alguna mostra (5 %) s'originen aglomerats a llocs puntuals, donant variacions en els resultats.

## **Glossari**

ATZ: Alumina toughened zircònia.

Procés martensític: Refredament ràpid de l'acer austenitzat, fins a temperatures properes a l'ambiental.

TZP: Tetragonal Zirconia Polycrystal.

UHMWPE: Ultra high molecular weight polyethylene.

XRD: X-Ray Diffraction.

Y-TZP: Ytria stabilized Zirconia.

# Índex

<b>RESUM</b>	<b>3</b>
<b>GLOSSARI</b>	<b>4</b>
<b>OBJECTIUS</b>	<b>9</b>
<b>1. INTRODUCCIÓ</b>	<b>10</b>
1.1. Propietats de la Zircònia i avantatges del dopatge amb 3Y	10
1.2. Estructura cristal·lina del $ZrO_2$	12
1.2.1. Fase monoclinica	12
1.2.2. Fase tetragonal	12
1.2.3. Fase Cúbica	13
1.3. Problemàtica de la Zircònia dopada amb 3 mols d'itri	13
1.3.1. Transformació sota tensió	13
1.3.2. Degradació hidrotèrmica	14
1.4. Naturalesa de la mescla 3Y- $ZrO_2$ amb $Al_2O_3$	16
1.5. Altres molècules per obtenir resultats semblants o millorar la degradabilitat de la Zircònia	17
1.5.1. Zircònia amb Òxid de ceri	17
1.5.2. Zircònia amb 12Ce-TZP	17
1.5.3. Zircònia amb Òxid de Magnesi	17
1.5.4. Zircònia amb Òxid de Calci	18
1.6. Alúmina per conferir duresa i tenacitat de fractura	18
1.7. Aplicacions del $ZrO_2$	19
1.7.1. Implants ortopèdics	19
1.7.2. Implants dentals	20
1.8. Estat de l'art	20
<b>2. PROCEDIMENT EXPERIMENTAL</b>	<b>22</b>
2.1. Materials: 3Y- $ZrO_2$ , $Al_2O_3$ i la mescla	22
2.1.1. Procés de mescla	24
2.1.2. Procés de separació	25
2.1.3. Procés d'assecatge	26
2.1.4. Procés de tamisat	26
2.1.5. Procés de compactació	27
2.1.6. Procés de sinterització	29
2.1.7. Procés de polit	31
2.2. Caracterització microestructural	32
2.2.1. Densitat per Arquímedes	32

2.2.2.	Porositat .....	33
2.2.3.	Mida de gra .....	33
2.2.4.	Identificació de les fases de la mostra (mitjançant XRD).....	34
2.2.5.	Quantificació d'Alúmina .....	35
2.2.6.	Microscòpia òptica.....	36
2.3.	Caracterització mecànica .....	37
2.3.1.	Duresa (Vickers).....	37
2.3.2.	Tenacitat de fractura .....	39
<b>3.</b>	<b>RESULTATS I DISCUSSIÓ .....</b>	<b>40</b>
3.1.	Elecció del dissolvent .....	40
3.1.1.	Dissolvent per la Zircònia.....	40
3.1.2.	Dissolvent per l'Alúmina.....	40
3.1.3.	Velocitat de mescla .....	41
3.1.4.	Quantitat de Terpeneol.....	41
3.1.5.	Mescla final, Aigua o Etanol? .....	42
3.2.	Densitat .....	43
3.3.	Porositat .....	44
3.4.	Fases de la mescla.....	45
3.4.1.	Y-TZP (Monoclínica) .....	45
3.4.2.	Y-TZP (Tetragonal) .....	46
3.4.3.	Y-TZP (Cúbica).....	46
3.4.4.	Alúmina ròmbica.....	46
3.4.5.	Ítria .....	46
3.5.	Duresa .....	47
3.6.	Tenacitat .....	49
3.7.	Mida de gra .....	50
3.7.1.	Alúmina .....	50
3.7.2.	Zircònia.....	52
3.8.	Validació mescles .....	54
<b>CONCLUSIONS .....</b>		<b>56</b>
<b>TREBALL FUTUR .....</b>		<b>57</b>
<b>ANÀLISI ECONÒMIC .....</b>		<b>58</b>
<b>ANÀLISI MEDIAMBIENTAL .....</b>		<b>60</b>
<b>FONTS CONSULTADES .....</b>		<b>61</b>
<b>ANNEX A .....</b>		<b>65</b>
A1	Procediment de la CIP .....	65

A1.1 Compactació uniaxial.....	65
A1.2 Compactació en buit .....	66
A2 Densitat .....	67
A3 Mida de partícules.....	69
A3.1 Mida de les partícules d'Alúmina .....	69
A3.2 Mida de partícula de la Zircònia.....	74

## **Motivació i agraïments**

Un tema important de la salut humana és la boca, quasi igual d'important com altres òrgans vitals per una simple raó, no ens adonem de com la necessitem en bones condicions fins que trobem dificultats a l'hora de menjar. Considerant que de mitjana es mengen 3 vegades al dia com a mínim, tenir problemes bucals és extremadament problemàtic. Del sistema bucal, les dents i genives són les parts que a la llarga donen més problemes degut al seu constant ús i la càrrega que poden arribar a suportar. Si a més a més durant la rutina diària no reben cap mena d'higiene bucal, serem molt propensos a tenir greus problemes dentals.

Però tot i rebre el tractament adequat és probable que a l'arribar a la mitjana edat se t'hagi de fer algun empasti o fins i tot un implant i canviar-te la peça, amb tot el que comporta; temps, maldecaps i una preocupació constant. És per això que considero que en el món en el que vivim la recerca en aquest àmbit és de vital importància, com soc un estudiant d'enginyeria química, he decidit centrar-me més en la part de materials, més concretament, en el dels implants.

Tot i que estigui centrat en les dents, aquestes mesclades de ceràmics també poden ser utilitzades en altres parts del cos i no només la zona bucal, tenint un camp d'aplicació força ampli de quasi tot el cos humà. Com és un tema de salut humana, el repte encara és més atractiu, ja que s'ha de considerar la interacció de l'implant amb la geniva, com el cos reacciona, si el rebutja, etc.

És una mena de trencaclosques on cada variable és important i per tant el resultat final pot arribar a ser molt útil en diferents àmbits científics.

Agrair sobretot a la doctorand Daniela Tovar per tots els coneixements que m'ha transmès i per tot el que he après gràcies a ella, sense oblidar tota la paciència que ha hagut de tenir durant al llarg d'aquest quadrimestre. També al doctorand Joaquim Minguela per estar allà sempre que se'l necessitava i al company Darío Pérez per les bones estones al laboratori i el bon treball en equip. No oblidar tampoc la peça clau d'aquest projecte, el doctor J.J. Roa, per haver-me brindat aquesta gran experiència i el temps que ha invertit en totes les correccions que semblaven carnisseries. Agrair també a la doctora Maria Martínez per tot el recolzament rebut i les seves frases motivadores.



## **Objectius**

L'objectiu d'aquest experiment és arribar a treure conclusions sobre quina relació d'alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) és la millor per tal de conferir al material final unes millors propietats mecàniques respecte de la Zircònia dopada amb ítria ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ). S'estudiaran la duresa mitjançant assaig Vickers i la tenacitat, juntament amb altres característiques del material com ara la densitat, porositat, etc.

També s'analitzaran a nivell microestructural les diferents mescles, per tal de determinar les relacions entre els dos nivells, el macro i el micro. Paràmetres interessants són la mida dels dos tipus de grans i la seva distribució, així com la presència d'aglomerats a la mescla.

Per aconseguir la mescla homogènia final però, s'han de fer un seguit de passos per preparar les diferents mostres i adaptar-les a passos posteriors i adequar-les a les proves de caracterització final.

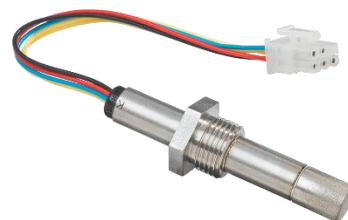
Tot aquest conjunt d'objectius hauran de permetre doncs, arribar a conclusions per tal d'avançar en aquest camp científic, el dels materials en base Zircònia.

# 1. Introducció

El diòxid de Zircònia ( $\text{ZrO}_2$ ), (també anomenat Zircònia) és un material ceràmic amb una gran importància a nivell tecnològic (des del 1975) gràcies a la seva excel·lent combinació de propietats. En aquest primer capítol s'expliquen les diferents propietats de la Zircònia i diferents maneres de millorar-les mitjançant addició d'altres òxids. Gràcies a aquestes addicions el material guanya duresa i resistència i és més resistent a la degradació hidrotèrmica. També es detalla la seva estructura cristal·lina com ara les seves aplicacions més utilitzades en el món actual.

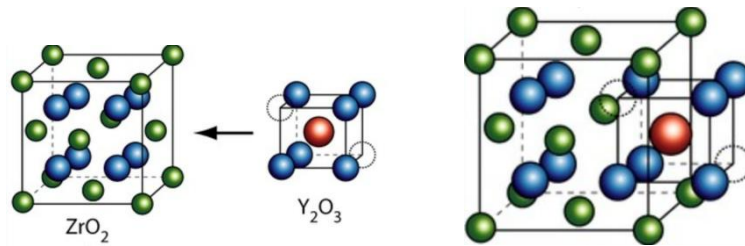
## 1.1. Propietats de la Zircònia i avantatges del dopatge amb 3Y

El  $\text{ZrO}_2$  presenta una gran combinació de propietats intrínseques, de les quals destaquen la seva elevada duresa ( $H$ ) i mòdul de Young ( $E$ ), estabilitat química, baix coeficient de fricció, resistència al desgast, conductivitat iònica, resistència mecànica i elevada tenacitat de fractura. Gràcies a aquestes propietats, els materials base  $\text{ZrO}_2$  són utilitzats en diversos camps d'aplicació com per exemple: sensors, cèl·lules de combustible, etc (veure **Fig 1.1**). Per contra, aquests materials presenten un greu inconvenient; tenen una estructura al·lotròpica. En altres paraules, el  $\text{ZrO}_2$  presenta tres estructures cristal·lines depenent de la temperatura; cúbica,  $c$  (2370 - 2680 °C), tetragonal,  $t$  (950 – 2370 °C) i monoclínic,  $m$  (fins els 1170 °C); tal i com s'explicarà amb més detall en la **secció 1.2**. Tanmateix, aquest material presenta una transformació de fase, de tetragonal a monoclínic ( $t \rightarrow m$ ); produint una disminució de la integritat mecànica del material. Aquest procés és de caràcter martensític i està acompanyat d'un canvi de volum positiu (expansió del paràmetre de xarxa) d'un 4 % i una deformació de cisalla del 16 % (Muñoz-Tabares 2010). Amb l'objectiu d'estabilitzar l'estructura tetragonal ( $t$ ) i evitar la transformació martensítica esmentada anteriorment, el  $\text{ZrO}_2$  es pot dopar amb un 3% molar d'Ítria (òxid de itri,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ). Amb el dopatge la fase tetragonal quan es refreda es manté estable i s'eliminen els problemes associats al canvi de fase tant perjudicial. A la **Fig 1.2** es pot veure esquemàticament on s'ubiquen els àtoms d'Ítria i d'aquesta manera



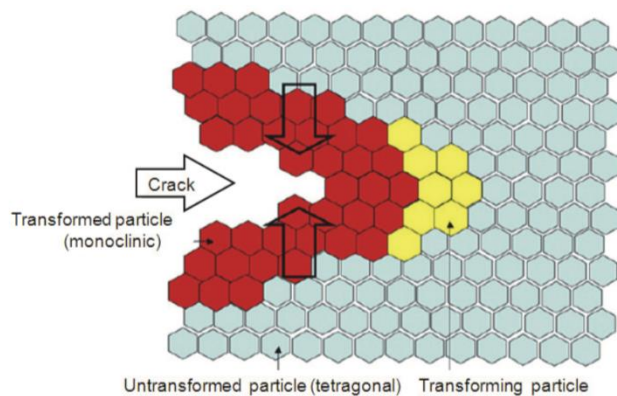
**Fig 1.1** Sensor d'oxigen gas de  $\text{ZrO}_2$  [SSensing].

s'evita la transformació de fase.



**Fig 1.2** Ubicació dels àtoms d'Y [Hannink 2004]

El dopatge del  $\text{ZrO}_2$  amb l'Ítria produeix un increment de la tenacitat de fractura del material (Garvie R.C., Hannink R.H., Pascoe R.T. 1975). Aquest guany en la seva tenacitat es presenta quan les tensions de tracció en la proximitat de la punta d'una esquerda activen la transformació de fase,  $t \rightarrow m$ , generant així un camp de tensions de compressió associat a la constricció del material transformat (degut a l'augment de volum,  $\sim 4\%$ ) pel material circumdant tal com s'observa en la **Fig 1.3**. Aquesta compressió s'oposa a la propagació de l'esquerda i per tant la tenacitat augmenta (McMeeking R.M. 1982). Més concretament, la tenacitat de la Zircònia pura és d'uns  $6\text{-}8 \text{ MPa m}^{1/2}$  mentre que l'estabilitzada amb Ítria és  $9\text{-}10 \text{ MPa m}^{1/2}$ , un increment d'un  $\sim 30\%$  (Daou 2014).



**Fig 1.3** Mecanisme del increment de tenacitat [McMeeking R.M. 1982]

## 1.2. Estructura cristal·lina del $\text{ZrO}_2$

Tal i com s'ha comentat en la **secció 1.1**, el  $\text{ZrO}_2$  presenta tres formes al·lotròpiques; monoclínic (*m*), cúbica (*c*) i tetragonal (*t*) depenent de la temperatura de treball (veure **Fig 1.4**). La  $\text{ZrO}_2$  pura presenta una estructura monoclínic a temperatura ambient i es manté estable fins als 950 °C. A partir d'aproximadament 1200 °C trobem la fase tetragonal estable fins a 2370 °C, temperatura a la qual es transforma en cúbica (procés reversible a aproximadament la mateixa temperatura. Per altra banda s'han trobat experimentalment altres fases presents en la  $\text{ZrO}_2$  dopades amb un 3% molar d'itri (3Y- $\text{ZrO}_2$ ); tal com la fase ortoròmbica (estables a altes temperatures) i la romboèdrica, però encara no hi ha cap consens sobre la seva naturalesa (Muñoz-Tabares 2010) (Hannink, Kelly, and Muddle 2004).

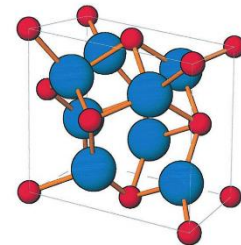


**Fig 1.4** Transformacions de fase de la  $\text{ZrO}_2$  pura.

A continuació, es descriu breument els paràmetres cristal·lins més importants per a les tres estructures principals de la  $\text{ZrO}_2$ :

### 1.2.1. Fase monoclínic

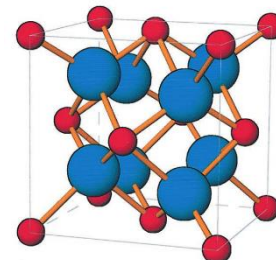
La fase monoclínic (grup espacial  $P2_1/c$ ) té un paràmetres de xarxa els quals són  $a = 5,1415 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,2050 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,3128 \text{ \AA}$  amb  $\beta_m = 99,22^\circ$  (angle entre  $a$  i  $c$ ), (Patil and Subbarao 1969), veure **Fig. 1.5**.



**Fig 1.5** Forma monoclínic [Hannink 2004]

### 1.2.2. Fase tetragonal

La fase tetragonal (grup espacial  $P4_2/nmc$ ) té una cel·la primitiva centrada en el cos la qual conté dues unitats de  $\text{ZrO}_2$ . És comú definir la cel·la tetragonal en termes d'estructura tipus fluorita, per tal de tenir una comparació directa amb la fase cúbica i monoclínic que contenen quatre unitats de  $\text{ZrO}_2$  cada una. Les fases tetragonal doncs, es descriuen en termes de distorsions de

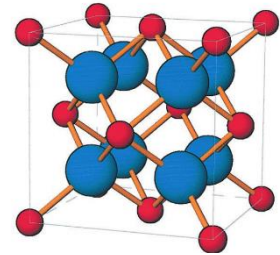


**Fig. 1.6** Forma tetragonal [Hannink 2004]

l'estructura fluorita amb els seus eixos aproximadament paral·lels. Els paràmetres de xarxa en aquesta notació llavors són  $a = b = 5,0910 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,1747$ , amb les posicions X, Y, Z dels ions en Zr en  $(0,0,0)$  i  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ , mentre que els oxígens estan localitzats en  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0,2853)$ ,  $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0,7853)$ ,  $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, 0,147)$ ,  $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, 0,7147)$ ,  $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0,2853)$ ,  $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, 0,2147)$ ,  $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, 0,2147)$ ,  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0,7853)$  (Green, Hannink, and Swain 1989) veure **Fig 1.6**.

### 1.2.3. Fase Cúbica

La fase cúbica (grup espacial Fm3m) té una estructura tipus fluorita (centrada en les cares) en la qual els seus paràmetres de xarxa són  $a = b = c = 5,1350 \text{ \AA}$ , amb les posicions X, Y, Z des ions en  $(0,0,0)$  i  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  i la dels oxígens en  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ ,  $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ , veure **Fig. 1.7**.



**Fig. 1.7** Forma cúbica [Hannink 2004]

## 1.3. Problemàtica de la Zircònia dopada amb 3 mols d'Itri

### 1.3.1. Transformació sota tensió

La presència de tensions residuals és comuna degut als propis tractaments tèrmics durant el mecanitzat realment no és un sistema lliure de qualsevol tensió externa o interna. L'estat energètic d'una partícula tetragonal estreta i sotmesa a una tensió externa es veu modificada pel canvi en les deformacions implicades. Les components del canvi d'energia de deformació ( $\Delta U_{SE}^D$ ) es poden definir de la manera següent (veure **Eq 1.1** i **1.2**):

$$\Delta U_{SE}^D = \frac{1}{2}(\sigma_{t \rightarrow m} \pm \sigma_r)(e_{t \rightarrow m} \pm e_r) \quad Eq 1.1$$

$$\Delta U_{SE}^D = \frac{1}{2}(\tau_{t \rightarrow m} \pm \tau_r)(\gamma_{t \rightarrow m} \pm \gamma_r) \quad Eq 1.2$$

On:

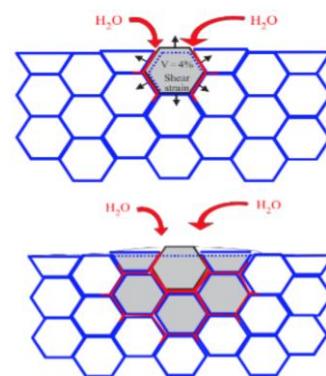
- $\sigma$ : Estat de tensió.
- $e$ :  $1/3 (\Delta V/V)$ .
- $\tau$ : Tensió de cisallament.
- $\gamma$ : Deformació de cisalla.

El signe depèn del tipus de tensió residual sobre la partícula. Així, una tensió de compressió s'oposarà al canvi de volum involucrat en la transformació, de manera que el canvi en l'energia de deformació augmentarà, mentre que les tensions de tracció o cisalla produiran l'efecte contrari, afavorint doncs la transformació (Muñoz-Tabares 2010).

### 1.3.2. Degradació hidrotèrmica

Com ja s'ha comentat anteriorment, el mecanisme de la transformació de fase,  $t \rightarrow m$ , aporta l'alta resistència a la fractura del  $\text{ZrO}_2$ . Però no tot són avantatges, sota certes circumstàncies (exposició a ambients humits a temperatura moderada, aproximadament 37 °C) la fase tetragonal es transforma espontàniament a monoclínic en la superfície del material (veure **Fig. 1.8**), de manera que les propietats mecàniques que tant interessaven es perden dràsticament.

La transformació de fase, es produeix per un mecanisme de nucleació-creixement. La nucleació té lloc en els grans menys estables (grans amb baixa quantitat de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  i/o mida gran i/o sotmesos a tensions internes elevades). El número de nuclis augmenta contínuament amb les tensions degut a la penetració de les molècules d'aigua. D'aquesta manera, el creixement es produeix perquè la transformació d'un gra posa els grans que l'envolten en un estat de tensió en la superfície del gra que desestabilitza la fase tetragonal reduint l'energia de deformació associada a les partícules transformades. Es produeix, per tant, un mecanisme en cadena, en el qual es produeix l'augment volumètric i s'indueix la microfissuració, creant un camí que permet a l'aigua entrar dins del material. A mesura que avança el temps d'exposició hidrotèrmica l'aigua va avançant per l'interior de la xarxa de  $t\text{-ZrO}_2$  (Chevalier, Gremillard, and Deville 2007).

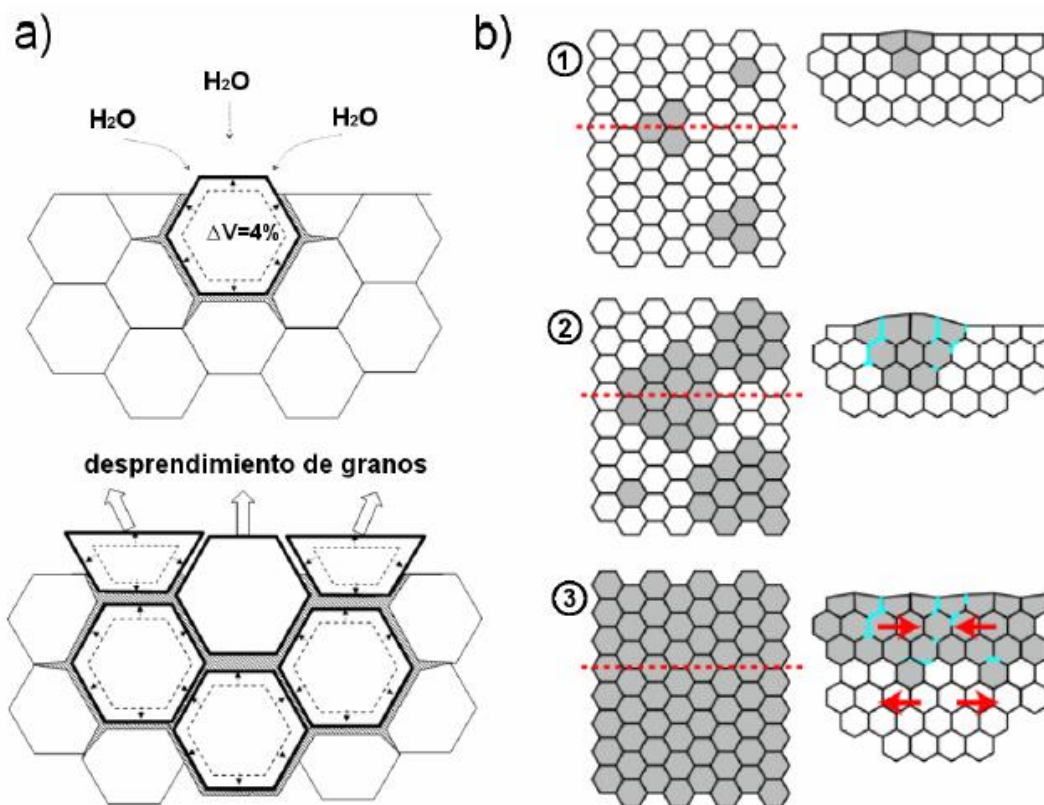


**Fig 1.8** Desestabilització de la fase tetragonal degut a la penetració d'aigua [Chevalier Gremillard, and Deville 2007]

La degradació hidrotèrmica va ser observada en detall per primera vegada a temperatures properes a 250 °C en aire per Kobayashi (Kobayashi, K. Kuwajima, H. Masaki 1981) i les seves principals característiques van ser resumides per en Yoshimura de la següent manera (Sato and Shimada 1985):

1. La degradació es produeix més ràpidament en un rang de temperatures crític entre 200 i 300 °C. Aquesta transformació depèn del temps.

2. És causada per la transformació  $t \rightarrow m$  acompanyada pel microesquerdament i la subseqüent reducció de les propietats mecàniques.
3. La transformació progressa des de la superfície cap a l'interior del material, veure **Fig. 1.9**.
4. L'aigua o vapor d'aigua augmenta la transformació.
5. La disminució de la mida de gra, l'increment del contingut d'estabilitzant i l'adició de  $\text{CeO}_2$  o  $12\text{Ce-ZrO}_2$  (veure **secció 1.6**) retarden la transformació (Turón-Vinas *et al.* 2015).
6. L'efecte a llarg termini de la degradació és la gran reducció de la resistència mecànica.



**Fig. 1.9** Micromecanisme de degradació hidrotèrmica proposada per Chevalier *et. al.* a) Transformació  $t \rightarrow m$  d'un gra a la superfície induïda per l'acció de l'aigua, el canvi de volum induïx tensions en els grans veïns que a la vegada produeix la seva transformació, tot acompanyat de microfissurament. b) Micromecanisme de nucleació i creixement en superfície i secció transversal, basat en el mecanisme presentat a a).

Els principals factors que afecten a la cinètica de degradació i per tant a l'estabilitat de la fase tetragonal principalment són:

1. **Mida i forma de gra:** La mida crítica del gra tetragonal és un dels principals factors que influeixen en aquest tipus de transformació. Una vegada ha estat superat, es produirà la transformació de fase,  $t \rightarrow m$ , de manera espontània.
2. **Contingut i distribució de l'estabilitzant:** La concentració d'òxid estabilitzant influeix en la velocitat de degradació.
3. **Porositat:** Un material amb porus superficials ofereix una via d'accés a l'interior del material de les molècules d'aigua. Aquest esdeveniment provoca la descohesió dels grans i finalment a la disminució de les propietats mecàniques.

#### **1.4. Naturalesa de la mescla 3Y-ZrO<sub>2</sub> amb Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Degut a les bones propietats de l'alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) com ara la bona estabilitat química i tèrmica, bona resistència mecànica, aïllant tèrmic i elèctric juntament amb la seva abundància en la terra, han fet d'ella, un material ceràmic molt atractiu per aplicacions enginyerils. En el seu origen la seva aplicació era en el camp refractari, actualment però, s'està estenent a altres camps, com ara, en l'àmbit dental, on la matriu és Zircònia reforçada amb partícules d'alúmina. L'addició d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als materials actuals en base ZrO<sub>2</sub> ajuda a millorar les seves propietats mecàniques (veure **secció 1.5**).

La mescla en sí s'aconsegueix mitjançant una suspensió col·loidal dels dos materials ceràmics en una matriu com ara d'etanol. Les suspensions com aquestes de materials no argilosos es van realitzar per primera vegada el 1910, centrant-se sobretot en materials oxídics (Alúmina, Zircònia, etc) (Calambás 2014). Actualment, gràcies a la seva gran versatilitat respecte a la forma de les peces, disseny de materials amb estructura complexa i de baix cost, el procés col·loidal s'utilitza en diferents ceràmics, permetent millorar les propietats finals de les peces a través de la reducció del número i de la mida dels defectes augmentant així la reproductibilitat del procés (Moreno 1985).

Anomenar però, que la mescla no acaba amb la suspensió, s'ha de considerar l'etapa de sinterització, en la qual les diferents partícules s'acaben consolidant i prenent mides de gra que varien en funció del material i de la seva composició.



## 1.5. Altres molècules per obtenir resultats semblants o millorar la degradabilitat de la Zircònia

Tot i que el treball se centra en la mescla 3Y-TZP +  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , és interessant deixar clar que la mescla final que es busca no consisteix en que les partícules d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  es trobin en forma d'aglomerats sinó que la microestructura sigui heterogènia per tal de millorar tant les propietats mecàniques com la degradació hidrotèrmica de les mostres de 3Y-TZP. Tal com s'ha comentat en la **secció 1.3**, la mescla 3Y-TZP presenta una problemàtica, la degradació hidrotèrmica del material; aquesta es pot veure reduïda al addicionar a la mescla 3Y-TZP elements dopants. A continuació, es descriuen els més emprats per tal de millorar la seva residència a la degradació:

### 1.5.1. Zircònia amb Òxid de ceri

L'òxid de ceri ( $\text{CeO}_2$ ) augmenta la resistència a la degradació hidrotèrmica i redueix la transformació  $t \rightarrow m$ , però no interessa reduir-la massa ja que la duresa i la tenacitat de fractura es veurien afectades negativament (veure **secció 1.1**) (Green, Hannink, and Swain 1989).

### 1.5.2. Zircònia amb 12Ce-TZP

Amb aquest dopatge la mescla guanya resistència a la degradabilitat hidrotèrmica alhora que presenta una alta resistència a l'aplicació d'una càrrega i una alta transformabilitat  $t \rightarrow m$ . Tanmateix, aquest material ajuda a incrementar la tenacitat de fractura del material (Turón-Vinas et al. 2015).

### 1.5.3. Zircònia amb Òxid de Magnesi

L'addició d'òxid de magnesi ( $\text{MgO}$ ) permet inhibir el creixement del gra de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  en un % molt petit, superat el 0,5 %, reacciona amb  $\text{Al}^{3+}$  i  $\text{Ce}^{4+}$  produint altres fases secundàries ( $\text{MgAl}_{11}\text{CeO}_{19}$  i  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) que permeten incrementar la tenacitat de fractura, més concretament, quan la segona fase secundària presenta una major concentració (Rejab et al. 2014).

#### 1.5.4. Zircònia amb Òxid de Calci

La densitat aparent en aquest cas baixa i el volum dels porus augmenta proporcionalment amb el contingut de l'òxid de calci (CaO), de manera que el mòdul de Young i la duresa també es veuen reduïdes per aquesta raó (Bruni, Garrido, and Aglietti 2015).

#### 1.6. Alúmina per conferir duresa i tenacitat de fractura

L' $\text{Al}_2\text{O}_3$  presenta unes bones propietats (amb una mida de gra  $< 4 \mu\text{m}$  i una puresa  $> 99,7\%$  en la fase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) que la fan bona candidata per ser barrejada amb el  $\text{ZrO}_2$ , com ara una bona resistència a la flexió i excel·lent resistència a la compressió (Calambás 2014). Aquestes i altres propietats físiques són requerides per l'Organització d'Estàndards Internacionals (ISO) per la seva aplicació en implants (Hench 1991) es resumeixen a la **Taula 1.1** juntament amb les propietats que més ens interessin de la 3Y-TZP per una fàcil comparació:

**Taula 1.1** Propietats de l'Alúmina i la 3Y-TZP (Calambás 2014)

	$\text{Al}_2\text{O}_3$	3Y-TZP
Densitat ( $\text{g/cm}^3$ )	3,95	6,1
Duresa Vickers, HV	2300	1200
Mòdul de Young (GPa)	380	220
Tenacitat de fractura $K_{Ic}$ ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ )	4 - 5	6 - 7

A la mescla 3Y-TZP +  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a mesura que s'incrementa la proporció d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  respecte 3Y-TZP la seva densitat anirà reduint-se i les altres propietats presentaran una variació respecte l'element pur. Com l'element dopant ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) presenta una duresa Vickers (HV) superior, teòricament les propietats mecàniques (duresa i la tenacitat de fractura) augmentaran a mesura que se n'addicioni una major quantitat d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La millora de les propietats són interessants per les seves aplicacions finals (veure **secció 1.7**). Interessa que el material final pugui mantenir una elevada càrrega sense trencar-se ni esquerdar-se, ja que podria tenir conseqüències fatals per exemple, en implants dentals. És més, la

mescla ha de tenir unes propietats similars (en la mesura del possible) al material que vagi a substituir, per evitar diferències que puguin causar problemes secundaris que acabin desembocant en situacions crítiques que necessitin unes resolucions ja més complexes, com ara cirurgies o en el pitjor dels casos, que no es pugui fer res al respecte.

## 1.7. Aplicacions del $ZrO_2$

De les diferents aplicacions de la Zircònia destaca el seu ús com abrasiu, tot i que també es troba en altres àmbits més exigents des d'un punt de vista mecànic degut a que presenta una elevada duresa i tenacitat de fractura i una resistència al desgast considerable. Tanmateix, també presenta unes propietats refractàries interessants per fabricar components sotmesos a ambients agressius com vàlvules, eines per tallar i cèl·lules de combustible d'entre altres. L'aplicació per excel·lència dels materials ceràmics base zircònia són en implants ortopèdics i dentals; els quals seran presentats en més detall ja que l'aplicació final d'addicionar partícules d' $Al_2O_3$  es per millorar la seva aplicabilitat i durabilitat en aquest sector

### 1.7.1. Implants ortopèdics

Les primeres pròtesis (de maluc) eren de materials metàl·lics, més concretament aliatges d'acer inoxidable (316L) i Co-Cr. Es van escollir per la seva resistència a la corrosió i fatiga (Park J.B. 1992). Però tenen desavantatges importants, com ara que les propietats d'aquests materials (rigidesa i resistència mecànica) són molt superiors a les de l'os i per tant aquests implants produeixen una concentració de tensió entre l'implant i els punts de contacte amb el teixit ossi. Tanmateix, el procés de fricció entre el parell pròtesis/os pot generar arrencament de partícules metàl·liques de la pròtesis i ocasionar una reacció de rebuig de l'implant degut a que el cos detecta segons cossos per a ell desconegut. Una zona propensa a patir aquest desgast és la zona de la ròtula (veure **Fig 1.10**) ja que el genoll està constantment sota tensió i es carrega molt fàcilment, sobretot amb el pas dels anys.



**Fig 1.10** Genoll artificial fet amb biomaterials.

[*Orthopedic Biomaterials*]

Gràcies a la introducció de materials ceràmics per a la fabricació de les pròtesis (com ara el  $ZrO_2$ , l' $Al_2O_3$ , entre d'altres) es va aconseguir

millorar el problema crític del desgast i obtenir superfícies amb rugositats molt baixes ( $R_a = 0,01-0,03 \mu\text{m}$ ). Aquesta poca rugositat combinada amb les propietats que presenta aquest material, alta duresa, estabilitat química i una major mullabilitat de la seva superfície, ajuden a disminuir el desgast del material. Aquesta última sent clau ja que permet la formació d'una pel·lícula de fluid que actua com a agent lubricant i permet aconseguir velocitats de desgast molt inferiors a altres parells; així el desgast per  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  vs. Metall/UHMWPE té una relació de 1:100 (Piconi et al. 1999), mentre que per l' $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{UHMWPE}$  vs. Metall/UHMWPE aquesta relació és de 1:10.

### 1.7.2. Implants dentals

Més recentment la 3Y-TZP ha trobat cabuda en el camp de l'odontologia i en la fabricació de restauracions de peces dentals (veure **Fig 1.11**), concretament corones i ponts. Els materials utilitzats en odontologia han de complir dues funcions essencials: *estètica* i *resistència mecànica*, però la majoria de ceràmiques dentals no compleixen aquests requisits (Cales 1998). En el cas de la 3Y-TZP, la funció mecànica està del tot assolida (veure **secció 1.1**), en canvi, l'estètica no d'una manera directa ja que la 3Y-TZP té un color blanquinós; per tant és necessari dopar-la per tal que la seva aparença final s'assimili al màxim al color real de les dents naturals.



**Fig 1.11** Implant dental de  $\text{ZrO}_2$  [Sarasota Dentistry]

## 1.8. Estat de l'art

La Zircònia ( $\text{ZrO}_2$ ) com a tal va començar a ser estudiada per les seves bones propietats mecàniques similars a les dels metalls (Garvie R.C., Hannink R.H., Pascoe R.T. 1975). Les seves aplicacions industrials estaven molt limitades degut als problemes que presentava amb el seu canvi de fase, de manera que es van haver de busca solucions a aquest problema, sent el dopatge amb Ítria ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) una de les beneficioses, ja que modifica els paràmetres de cel·la i evitant el canvi de fase perjudicial a més que afavorint les propietats mecàniques (Tsukuma, Kubota, and Tsukidate 1984).

A mesura que la recerca va anar avançant, estudis més concrets i recents s'han dut a terme, juntament amb tesis doctorals completament focalitzades en l'àmbit, com és el cas de la tesi doctoral del doctor Muñoz Tabares (Muñoz-Tabares 2010) centrada únicament

en la Zircònia o la de la doctora Heidy Lorena (Calambás 2014) centrada en l'addició d'Alúmina a la matriu original.

Un avantatge de la Zircònia dopada amb Ítria és que es poden condicionar les seves propietats jugant amb l'addició d'altres ceràmics o dopar-la de diferents maneres, com diferents investigadors (Turon-Vinas et al. 2015), (Rejab et al. 2014), entre d'altres, estan investigant en l'actualitat.

La recerca per fer és molt àmplia degut a la gran quantitat de materials ceràmics que poden ser beneficiosos per les diferents aplicacions dentals (l'àmbit de més interès en aquest treball). I no només el número d'altres materials potencials per mesclar, sinó també en quins percentatges, ja que les propietats de la mescla poden variar en funció de la quantitat relativa de cada element.

## 2. Procediment experimental

En aquest apartat es detalla els diferents passos per a fabricar i caracteritzar tant microestructuralment com mecànicament la mescla 3Y-TZP +  $\text{Al}_2\text{O}_3$  amb diferents percentatges d'Alúmina.

### 2.1. Materials: 3Y- $\text{ZrO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ i la mescla

Els materials de partida utilitzats són pols de 3Y-TZP (TZ-3YSB-E, Tosoh) i d'Alúmina (Taimicron). Per tal de determinar les condicions (dissolvent, velocitat de mescla, entre d'altres) de la mescla primer es fa un estudi qualitatiu per trobar els diferents paràmetres que maximitzin el temps en suspensió de la mescla i d'aquesta manera maximitzar la seva homogeneïtat. Es prova cada material per separat en dissolució aquosa, acetona i en etanol. Es prepara la mescla en un petit recipient de plàstic i la mescla (dissolvent/pols ceràmica) s'agita a altes revolucions emprant un SpeedMixer (3500 rpm durant 1 minut, veure **Fig 2.1**). A part del dissolvent òptim, també es comproven altres paràmetres com ara diferents velocitats de mescla (300 i 3500 rpm) per trobar també quina és la velocitat de gir més adequada i la quantitat de Terpeneol òptima per maximitzar el temps en suspensió de la pols. A la **Fig 2.2** es veuen les diferents mescles després d'haver passat per l'SpeedMixer™.



**Fig 2.1** Speedmixer™, model DAC 150.1 FVZ-K.



**Fig 2.2** Mostres de  $\text{ZrO}_2$  en diferents dissolvents.

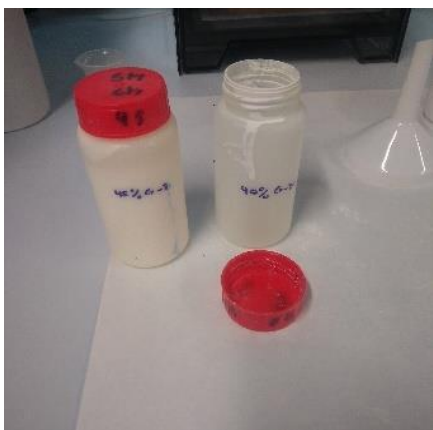
Després, el millor dissolvent es prova en diferents quantitats de  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$  (Terpeneol, molècula d'alcohol) per trobar la quantitat òptima. Un cop s'ha trobat per cada un separat, s'ajunten i es torna a fer l'anàlisi amb els dos millors dissolvents de cada un.

Quan ja s'han determinat les condicions òptimes es pot procedir a preparar les mescles per a estudiar-les. A la **Taula 2.1** es troben resumides els diferents percentatges de la mescla

**Taula 2.1** Condicions de l'experiment

Mostra (%)	Massa $\text{Al}_2\text{O}_3$ (g)	Massa $\text{ZrO}_2$ (g)	Massa total (g)	% real
0,5	0,251	49,754	50,005	0,501
1	0,500	49,500	50,000	1,000
2	1,000	48,998	49,998	2,000
3	1,501	48,501	50,002	3,001
4	2,000	48,006	50,006	3,999
5	2,499	47,500	49,999	4,998
6	3,000	47,001	50,001	6,000
7	3,501	46,504	50,005	7,001
8	4,000	46,000	50,000	7,999
9	4,500	45,514	50,014	8,998
10	5,000	44,997	49,997	10,001

Les diferents mescles es barregen amb etanol en els pots de 100 ml com els que es mostren a la **Fig 2.3** per més endavant ser mesclats. Les masses es pesen amb la balança del laboratori, *Mettler Toledo* (veure **Fig 2.4**). Tot i les proves prèvies amb Terpeneol, es decideix seguir l'experiment prescindint d'aquest.



**Fig 2.3** Pots utilitzats per obtenir les barreges.

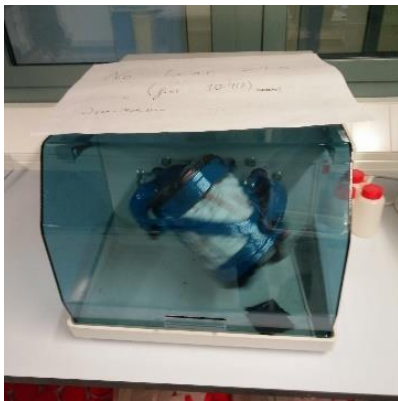


**Fig 2.4** Balança Mettler Toledo model XS205 utilitzada per mesurar les masses.

### 2.1.1. Procés de mescla

És important que la mescla es dugui a terme de la manera més homogènia possible per tal d'afavorir un resultat òptim el màxim de representatiu per arribar a conclusions fiables. Però tot i això, també és extremadament important que sigui el mateix per totes les 11 mostres, o tindríem un factor diferencial que no interessa.

En aquest cas s'utilitzarà la Túrbula del fabricant WAB (veure **Fig 2.5** i **Fig 2.6**) en combinació amb milling balls (veure **Fig 2.7**). Les milling balls són un accessori en forma de petites boletes de Zircònia sòlida que permeten homogeneïtzar encara més la mescla. S'afegeix aproximadament el 300% en massa de la mescla inicial sòlida, en el nostre cas, com les mostres són de 50 g, afegim 150 g de milling balls de 5 mm de diàmetre. Es treballa en lots de 4 mescles a la vegada per limitacions en la quantitat de boles disponibles. Les condicions per cada batch són exactament les mateixes, 24 hores seguides de moviment oscil·latori constant en les tres direccions.



**Fig 2.5** Túrbula de WAB, Willy A. Bachofen AG MASCHINENF ABRIK SWITZERLAND, System schatz.



**Fig 2.6** Batch de 4 recipients preparat per iniciar el procés de mescla.



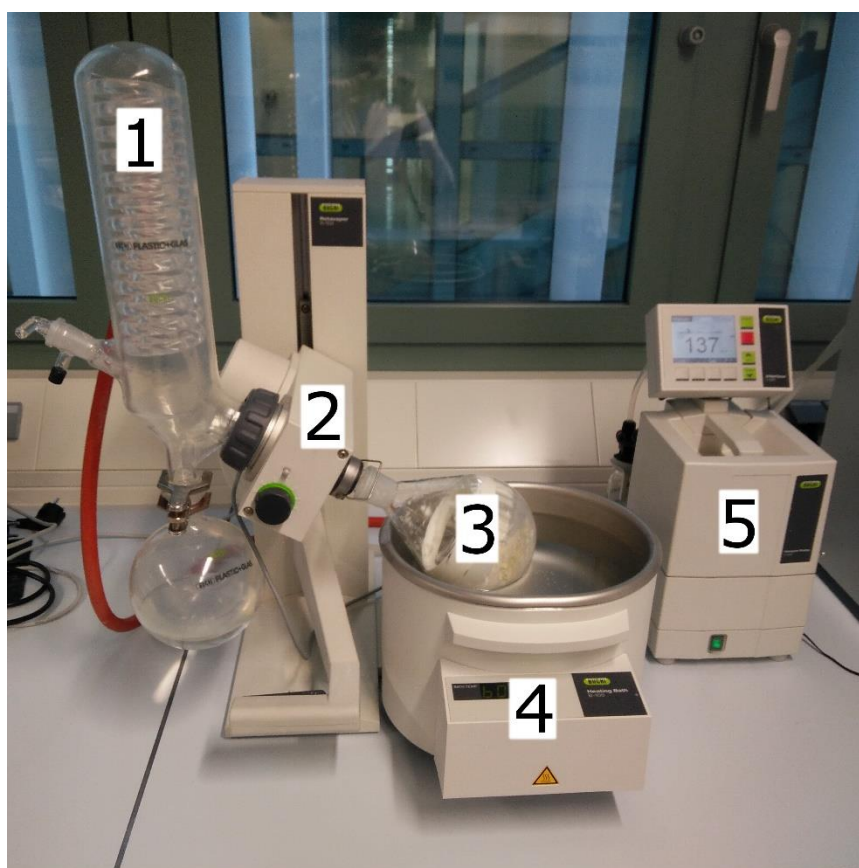
**Fig 2.7** Milling balls de  $ZrO_2$  de 5 mm de diàmetre.



### 2.1.2. Procés de separació

Passades 24 hores s'extreuen de la Túrbula i es recupera la barreja d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{ZrO}_2$ . La separació es basa en l'evaporació del dissolvent per tal d'obtenir el sòlid al màxim de sec per més endavant poder treballar amb ell en les condicions que siguin més favorable. A l'utilitzar el buit, l'etanol disminueix el seu punt d'ebullició des de 78 °C fins a 34 °C, permetent utilitzar un recipient d'aigua de 60 °C per mantenir l'evaporació constant. L'equip utilitzat és el Rotavapor (veure **Fig 2.8**), format per diferents parts.

La mescla s'introdueix al baló, primerament colant els milling balls i netejant la part superior del pot ja que és la zona menys homogènia de tot el pot. El baló es connecta amb la torre de destil·lació i se l'hi fa el buit (130 MPa). A la vegada, el baló està submergit en un bany maria a 60 °C i gira a 2,5 rpm, tot per agilitzar l'evaporació del dissolvent. Per dins la columna de destil·lació circula aigua a 20 °C per tal de condensar l'etanol. Aquest procés es fa mescla per mescla i aproximadament el temps d'operació és d'1 hora, comptant també temps morts i possibles imprevistos que puguin sorgir.



1. Columna de destil·lació
2. Suport giratori
3. Baló
4. Bany Maria
5. Equip de buit

**Fig 2.8** Rotavapor de Buchi amb totes les seves corresponents parts.

### 2.1.3. Procés d'assecatge

Per tal d'assegurar que l'etanol ha sigut eliminat en la seva totalitat les mescles obtingudes passaran un mínim de 12 hores a l'estufa, del fabricant *J.P. Selecta*, model *DIGIHEAT - TFT* (veure **Fig 2.9** i **Fig 2.10**).

El sòlid es col·loca en un vas de precipitats i s'introdueix a l'estufa, per mantenir l'ordre del laboratori, en el prestatge superior. En general, sigui el pas que sigui, per evitar que la mostra s'humidifiqui, sempre es mantindrà en assecatge constant. Durant aquestes 12 hores la temperatura és de 90 °C, superior als 78 °C en tot moment.



**Fig 2.9** Estufa de J.P. Selecta en estat estacionari.



**Fig 2.10** Estufa de J.P. Selecta en estat transitori.

### 2.1.4. Procés de tamisat

El tamisat consisteix en disminuir la mida de la pols per tal de poder ser compactada d'una manera més favorable. Interessa que siguin el màxim de petit per reduir la porositat de les mostres finals ja que es busca determinar les propietats mecàniques en funció del % d'Alúmina i no del % de porositat. La mida doncs és de 45 µm ja que és el tamís més petit dels que es disposa al laboratori.

Per aconseguir aquestes dimensions s'utilitza un morter àgata. Es comença premsant la mescla treta de l'estufa i col·locant aquesta nova pols a dalt de tot dels tamisos, des de dalt a baix, 250 µm, 185 µm, 45 µm (veure **Fig 2.11**). Una vegada tota la pols premsada es troba als tamisos, es col·loquen a la tamisadora del fabricant *Retsch*, model *AS 200* (veure **Fig 2.12**) i es deixa durant 20 minuts en vibració. En el correcte funcionament de l'equip s'ha de veure que el triangle produït per la vibració arribi a la 2a línia. Passats els

20 minuts, es comprova la massa obtinguda en el darrer pas, si aquesta no arriba als 12 grams, es torna a premsar la pols que no ha passat les vegades que siguin necessàries. La massa es vol que sigui de mínim 12 grams per tenir suficient pols per als passos següents, 6 grams per les dues pastilles i 6 de sobres per tal de tenir un excés de seguretat.



**Fig 2.11** Imatge del procés de tamisat.



**Fig 2.12** Tamisadora en funcionament.

### 2.1.5. Procés de compactació

La compactació consisteix en exercir una gran pressió en els diferents eixos per tal de reduir l'espai ocupat per la mateixa massa, o dit en altres paraules, maximitzar la densitat aparent reduint la porositat.

L'objectiu d'aquest pas és conferir a la nostra pols una pre-forma per més endavant analitzar-la. Per tal d'obtenir-la, es necessiten aproximadament 3 grams de pols i tindrà una forma de pastilla, d'uns 1,87 cm de diàmetre i 0,35 cm d'espessor.

#### 2.1.5.1. Cold Isostatic Pressing (CIP)

El CIP és una tècnica de compactació que es caracteritza per compactar pols de diferents materials, des de metalls fins a ceràmics, sense ser escalfats prèviament. El seu rang de treball va típicament entre 100 i 600 MPa a temperatura ambient o lleugerament augmentada (<93 °C) (Eklund 2016). Les aplicacions del CIP inclouen des de compressió de pols ceràmiques, de grafit fins a aïllants elèctrics i refractaris, entre d'altres aplicacions en l'àmbit dental i mèdic. A la **Fig 2.13** es presenta l'equip utilitzat per generar les pre-formes per al seu posterior estudi.



**Fig 2.13** CIP utilitzada en aquesta projecte

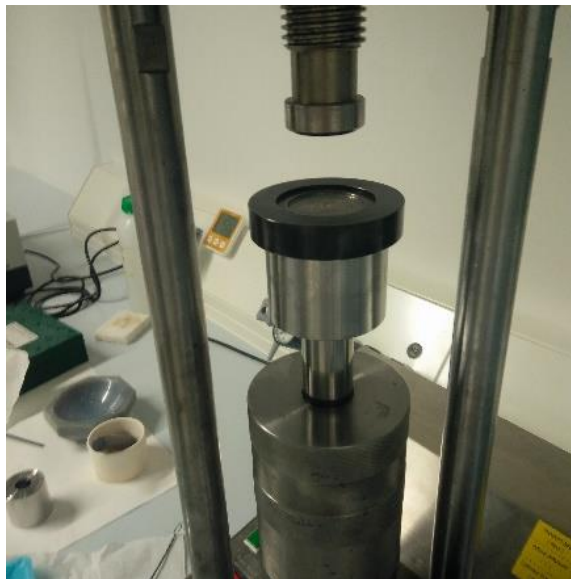
La compactació consisteix en 2 passos:

- **Compactació uniaxial:** S'introdueix la pols en la peça cilíndrica i es munta en l'ordre de la **Fig. 2.13**. Es col·loca a la compactadora, primer s'estreny al màxim amb la pròpia força de l'usuari, seguidament es tanca el circuit hidràulic i es compacta fins aproximadament 8 bars i s'esperen 30 segons. S'obre el circuit hidràulic en compte (lentament) i s'extreu la pre-forma amb molt de compte, col·locant una nova peça cilíndrica buida en el mecanisme, per tal de que caigui. En aquest pas no és necessari utilitzar més pressió que la que l'usuari pot aportar. Finalment s'obté la preforma. (Als annexos, **A1.1** es troba el procediment il·lustrat).



**Fig 2.14** Ordre de muntatge per dur a terme la compactació.

- **Compactació en buit:** La preforma obtinguda de la compactació anterior es posa en un dit d'un guant de làtex, es poden posar fins a 5 pre-formes a la vegada, una per cada dit. Un cop ple, s'ha de fer el buit al guant i tancar-lo hermèticament per tal de que no entri l'aire. Amb el guant en buit, es torna a la compactadora i aquest s'introdueix en el petit dipòsit ple d'oli. S'extreu l'aire amb la vàlvula i es pressiona al màxim. Es tanca el circuit hidràulic, es posa la protecció de metacrilat i s'inicia la compactació fins uns 34 bar, quan l'equip arriba a aquesta pressió (la màxima) es para sola i s'espera 1 minut abans d'obrir el circuit hidràulic. En la figura adjunta (**Fig 2.15**) es pot veure el muntatge final d'aquesta compactació. Es desmunta a la inversa tot el muntatge i s'asseca el guant tant com sigui possible. Es tallen les puntes dels dits on hi ha les preformes i s'extreuen amb unes pinces metàl·liques. És molt important ser curosos i evitar que la pre-forma es pugui mullar amb les restes de l'oli, veure annexos secció **A1.2** per veure el procediment il·lustrat.



**Fig 2.15** Muntatge de la compactació en buit.

#### 2.1.6. Procés de sinterització

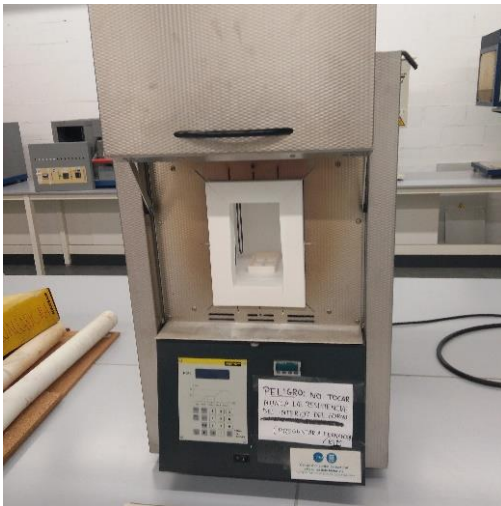
La sinterització és un dels processos claus de tota mescla ceràmica. Consisteix en posar el material en verd (sense haver-se cuit) sota un tractament tèrmic per sota de la temperatura de fusió del material per afavorir la creació de nuclis en la mescla i

aconseguir les propietats mecàniques es busquen. Una mescla no sinteritzada correctament simplement no serveix per l'ús dental que es busca al llarg d'aquest treball.

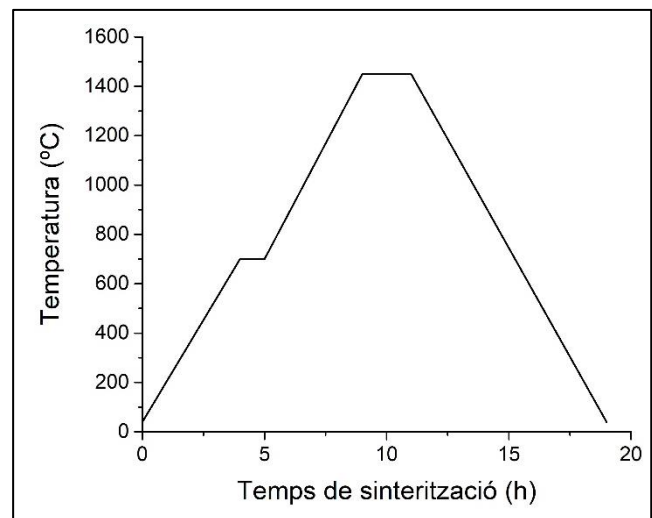
Després de la compactació, el següent pas doncs és portar-la al forn (veure **Fig 2.16**) i sinteritzar la pastilla. La temperatura de sinterització és de 1450 °C. El procés de sinterització consisteix en rampes de diferents temperatures, concretament:

1. S'escalfa fins a 700 °C en un període de 4 hores.
2. Es manté a temperatura constant 1 hora.
3. S'escalfa fins a 1450 °C en un període de 4 hores.
4. Es manté a temperatura constant 2 hores.
5. Es refreda fins a 40 °C en un període de 8 hores (veure **Fig. 2.17**).

En total es necessiten 19 hores per cada procés de sinterització i es poden arribar a posar 16 pastilles a la vegada.



**Fig 2.16** Forn de sinterització de mostres.



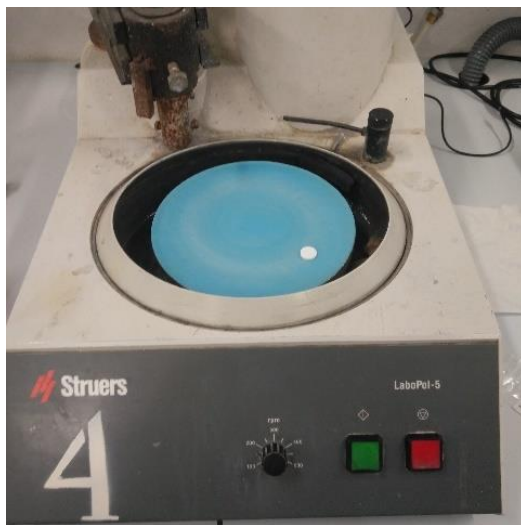
**Fig 2.17** Representació gràfica de la rampa de sinterització.



### 2.1.7. Procés de polit

El polit consisteix en allisar una superfície, havent diferents graus com ara que la superfície arribi a brillar (ceràmics) o fins i tot el que s'anomena comunament el polit mirall, on l'objectiu és polir fins que la superfície actua com a mirall, reflectint les imatges. També hi ha diferents varietats de polits, com ara mitjançant abrasius o substàncies químiques.

En aquest cas es poleix mitjançant abrasius en una polidora del fabricant *Struers*, model *Labopol-5* (veure **Fig 2.18**). S'utilitzen diferents discos abrasius per anar polint gradualment, des del desbast fins al polit final. juntament amb els seus lubricants i pastes de polir (veure **Fig 2.19**). Es comença amb un disc de 220  $\mu\text{m}$  amb aigua com a lubricant, durant aproximadament 20 minuts i fent uns a 10 N de força per tal de polir correctament i evitar que s'arrenquin grans sencers. Després el disc a utilitzar és de 30  $\mu\text{m}$  (uns 15 min) i necessita una dispersió de diamant, a més del lubricant (W698T). Finalment, un de 6  $\mu\text{m}$  i un de 3  $\mu\text{m}$ , cadascun amb la seva dispersió pertinent i 15 minuts a la polidora. És molt important que després de la passada de 3  $\mu\text{m}$  al microscopi només es vegi una superfície blanca i llisa, sense línies.



**Fig 2.18** Polidora Struers, model Labopol-5.



**Fig 2.19** Discos de polir amb les seves respectives suspensions (el pot de l'esquerra és el lubricant que s'utilitza amb tots els plats menys el 1r, que és de desbast).

## 2.2. Caracterització microestructural

### 2.2.1. Densitat per Arquímedes

La densitat és la propietat que indica la massa per unitat de volum d'un cos físic. És interessant conèixer-la per tal de saber si les mostres obtingudes són properes a la idealitat i tenir una referència de qualitat. Com més diferència hi hagi entre la densitat obtinguda i la teòrica, més porus hi haurà presents, perjudicant a les propietats mecàniques de les mostres.

Per determinar la densitat s'utilitza una balança del fabricant *Mettler Toledo* model XS303S (veure **Fig 2.20**) en mode densitats. Es canvia el plat de pesada per l'adequat, consistint en un plat de pesada superior i un d'inferior dins del recipient d'aigua destil·lada. Primer es col·loca la mostra en el plat superior i després en el líquid, la bàscula calcula la densitat. Es realitzen 3 rèpliques per cada mostra per assegurar la qualitat de la pesada. La fórmula en la que es basa l'equip és la següent (**Eq 2.1**):

$$\frac{\rho_m}{\rho_w} = \frac{m_{aire}}{m_{aire} - m_{aigua}} \quad Eq\ 2.1$$

On:

- $\rho_m$ : Densitat de la mostra ( $g/cm^3$ ).
- $\rho_w$ : Densitat de l'aigua ( $g/cm^3$ ).
- $m_{aire}$ : Massa mesurada en el plat superior (g).
- $m_{aigua}$ : Massa mesurada dins del líquid (g).



**Fig 2.20** Balança de presició, Mettler Toledo, model XS303S.



### 2.2.2. Porositat

La porositat és la quantitat d'espai buits en relació al volum total. Amb totes les densitats mesurades, comparant-les amb les densitats reals i utilitzant l'**Eq 2.2** es calculen les porositats de les nostres mostres:

$$\varepsilon = \frac{\rho_{\text{real}} - \rho_{\text{aparent}}}{\rho_{\text{real}}} \cdot 100 \quad \text{Eq 2.2}$$

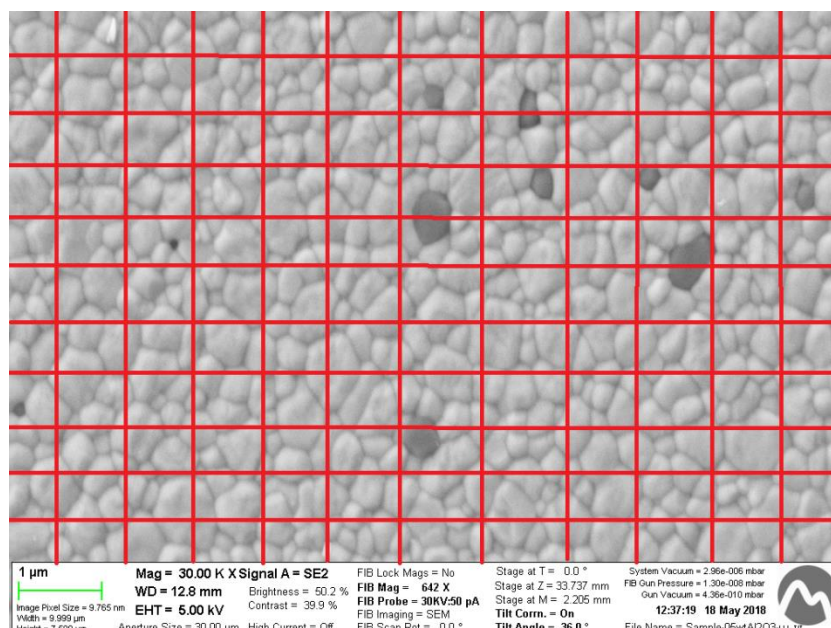
On:

- $\varepsilon$ : Porositat en percentatge.
- $\rho_{\text{real}}$ : Densitat teòrica ( $\text{g/cm}^3$ ).
- $\rho_{\text{aparent}}$ : Densitat determinada ( $\text{g/cm}^3$ ).

### 2.2.3. Mida de gra

La mida de gra és una propietat a priori que un pot pensar que no importa, però és tot al contrari, la gran majoria de les propietats mecàniques no només depenen de la mida de gra, sinó també de com estan orientats aquests, conferint diferents característiques a cada eix per separat.

Dit això, és bàsic conèixer les dimensions dels grans que s'han format després de la sinterització i el polir per trobar la relació entre les diferents característiques del material estudiat. Per mesurar la mida de gra s'utilitza la tècnica *linear interception*, consistint en traçar línies rectes verticals i horitzontals sobre la imatge de la mostra (veure **Fig 2.21**) i mesurar la distància que hi ha entre els diferents límits de gra.



**Fig 2.21.** Imatge de la mostra amb un augment de x30 K juntament amb les línies horitzontals i verticals per mesurar la mida de gra

#### 2.2.4. Identificació de les fases de la mostra (mitjançant XRD)

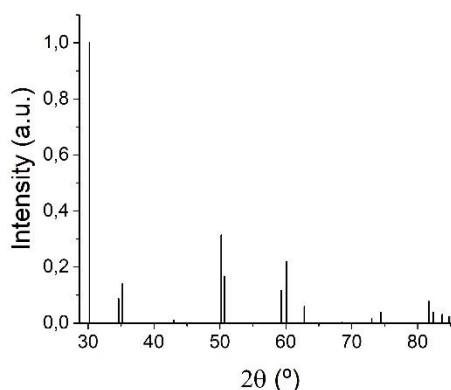
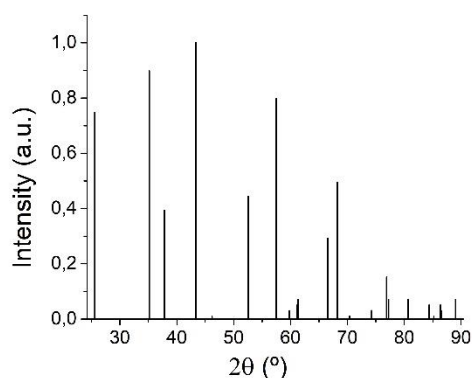
La difracció de rajos X (XRD en anglès) permet identificar les diferents fases cristal·logràfiques presents en la mostra, sent una tècnica no destructiva i per tant el material no pateix cap alteració. El seu fonament teòric es basa en el comportament dels rajos X, els quals són difractats pels electrons que rodegen els àtoms per tenir una longitud d'ona del mateix ordre de magnitud que el radi atòmic. Quan els rajos són dispersats degut a l'entorn ordenat del cristall, tenen lloc una sèrie d'interferències (tant constructives com destructives) entre ells.

Quan el raig topa la superfície d'un cristall des de qualsevol angle, una part és dispersada pel que s'ha dit en el paràgraf anterior però degut a la primera capa d'àtoms de la superfície. La porció no dispersada penetra a la segona capa d'àtoms on es torna a repetir el fenomen. L'efecte acumulat d'aquesta dispersió des dels centres dels cristalls és la difracció del feix.

La difracció de raigs en una mostra policristal·lina permet identificar les diferents fases cristal·lines (ja que cada sòlid cristal·lí té un espectre característic, veure **Fig 2.22** i **Fig 2.23**) pel que fa el seu aspecte qualitatiu i quantitatiu.

En els espectres de difracció de raigs X, es detecten diferents pics que es corresponen als diferents plans característics de les diferents fases (Roa, Turon-Vinas, and Anglada 2016).

Les condicions per la prova són:  $\theta$  inicial =  $20^\circ$ ,  $\theta$  final =  $90^\circ$ , pas =  $0,02^\circ$ , velocitat de l'escàner = 1 i una rotació ON.



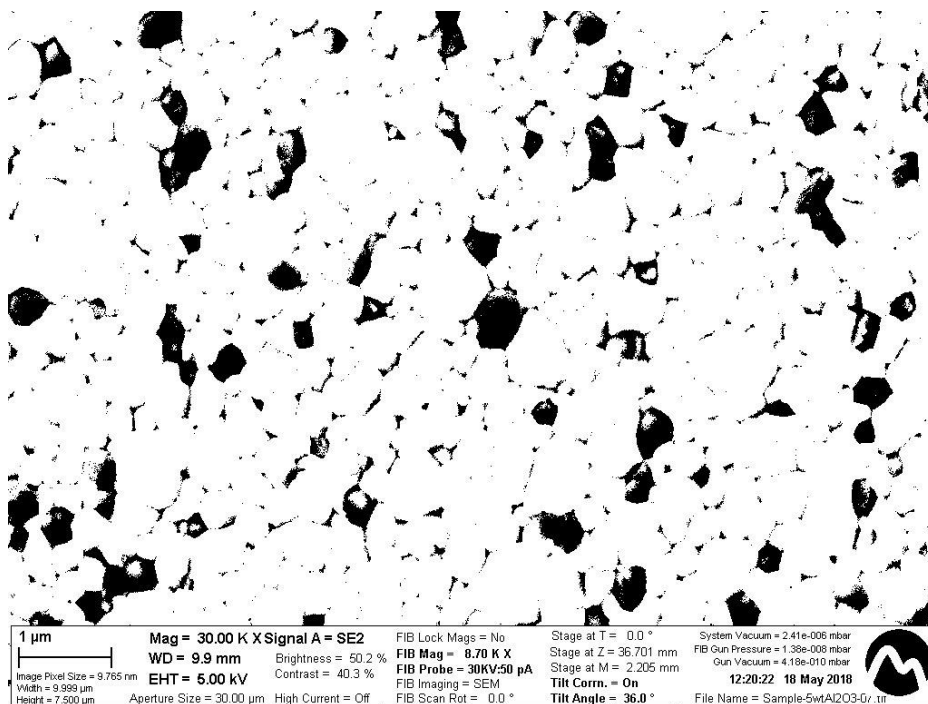
**Fig 2.22** Espectre característic de l'Alúmina ròmbica. **Fig 2.23** Espectre característic de la Zircònia tetragonal.

### 2.2.5. Quantificació d'Alúmina

Tot i obtenir diferents resultats que es relacionaran amb el percentatge d'Alúmina sempre és important comprovar si les mostres han arribat a tenir el percentatge buscat després de tot el procediment. Una de les eines és quantificar l'àrea (en percentatge) que ocupa l'Alúmina en funció de l'àrea de les imatges obtingudes, d'aquesta manera es pot veure si la presència d'Alúmina correspon amb la desitjada.

Per obtenir aquesta dada, s'utilitza una funció (*Threshold*) d'un programari especialitzat en anàlisi d'imatges (*ImageJ*) disponible gratuïtament a internet. Mitjançant un filtre binari i jugant amb el contrast, el programa deixa les partícules d'alúmina en negre i calcula la seva àrea.

Com no és un procediment del tot curós tal i com es veu en la **Fig 2.24**, és fàcil que agafi els límits de gra degut a que es crea una espècie d'ombra, però es pot evitar aquesta mesura posant una àrea mínima de gra per eliminar aquest soroll.



**Fig 2.24** Espectre característic de la Zircònia tetragonal

### 2.2.6. Microscòpia òptica

La microscòpia s'ha utilitzat bàsicament per comprovar l'estat de la superfície de la mostra durant el procés de polit de la superfície, però sobretot per observar les petjades de les indentacions dels assajos mecànics. S'han utilitzat diferents microscopis, un per tal de controlar la rugositat superficial mentre s'està polint la mostra (veure **Fig 2.25**). En aquest cas la seva utilitat és saber quan toca canvia el pany i la seva respectiva dispersió per seguir eliminant errors superficials i esquerdes molestes.

L'altre microscopi utilitzat en canvi, s'ha obtingut per treure imatges de les indentacions i poder analitzar-les. És un microscopi *OLYMPUS* model *BX41M* (veure **Fig 2.26**) i va acompanyat del seu propi software i el seu programari. Molt útil per treure imatges de qualitat que permeten treballar-hi a sobre.



**Fig 2.25** Microscopi present a la sala de les pulidores.



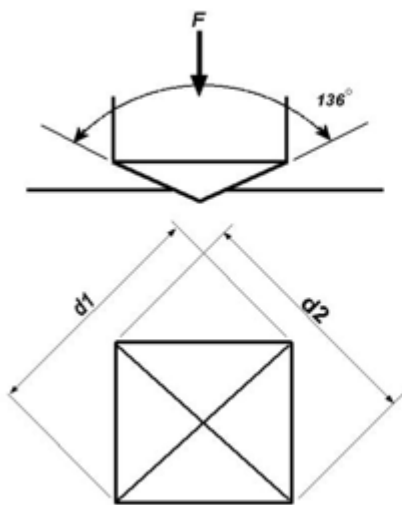
**Fig 2.26** *Microscopi Olympus BX41M.*

## 2.3. Caracterització mecànica

### 2.3.1. Duresa (Vickers)

L'assaig de duresa Vickers permet obtenir valors de duresa mitjançant la realització de macroindentacions al material. Consisteix en penetrar la mostra amb un indentador de diamant de forma piramidal amb angle de base de  $136^\circ$  (veure **Fig 2.27**). És un mètode aplicable tots tipus de materials, ja siguin tous o durs, i en provetes de poca espessor. Com té una profunditat de penetració molt petita és molt fiable per tal d'obtenir valors de duresa superficials ja que no penetra dins del material.

Aquest assaig està regulat segons la norma ASTM E 92-82 (ASTM 1997), definint la duresa Vickers com un mètode d'assaig per indentació, que amb l'ús d'una màquina calibrada i la forma de l'indentador ja descrita abans, aplicant una càrrega determinada es pot posteriorment mesurar les diagonals i obtenir el valor de duresa mitjançant les **Eq 2.3** i **2.4**.



$$HV = 1,854 \frac{F}{d^2} \quad Eq\ 2.3$$

$$d = \frac{d_1 + d_2}{2} \quad Eq\ 2.4$$

On:

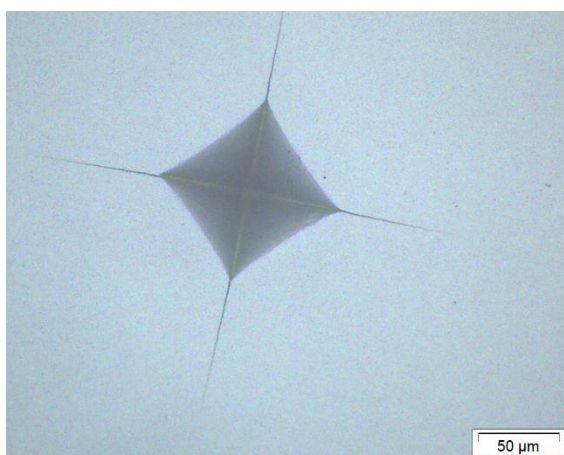
- HV: Duresa de Vickers
- F: Força aplicada (kg)
- d1 i d2: longitud de les diagonals (mm)

**Fig 2.27** Esquema de l'empremta d'una indentació.

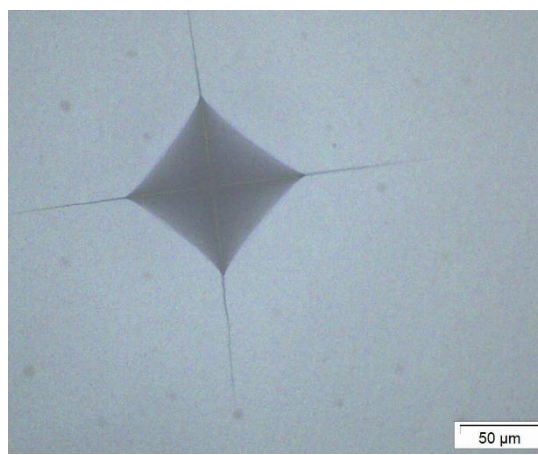
La càrrega és aplicada amb l'indentador *DuraScan* del fabricant *EMCO·TESTE* (veure **Fig 2.28**). S'indenta sobre la mostra (en la superfície polida) amb una càrrega de 10 kg (HV10) i es mesuren les diagonals de la impressió (veure **Fig 2.29** i **Fig 2.30**). Es realitzen 10 indentacions per cada mescla per tal d'obtenir un bon nombre de mostres per al seu posterior estudi.



**Fig 2.28** Indentador de la fabricant EMCO-TEST.



**Fig 2.29** Indentació de 10 kg en una mostra del 4 % en Alúmina.



**Fig 2.30** Indentació de 10 kg en una mostra del 8 % en Alúmina.



### 2.3.2. Tenacitat de fractura

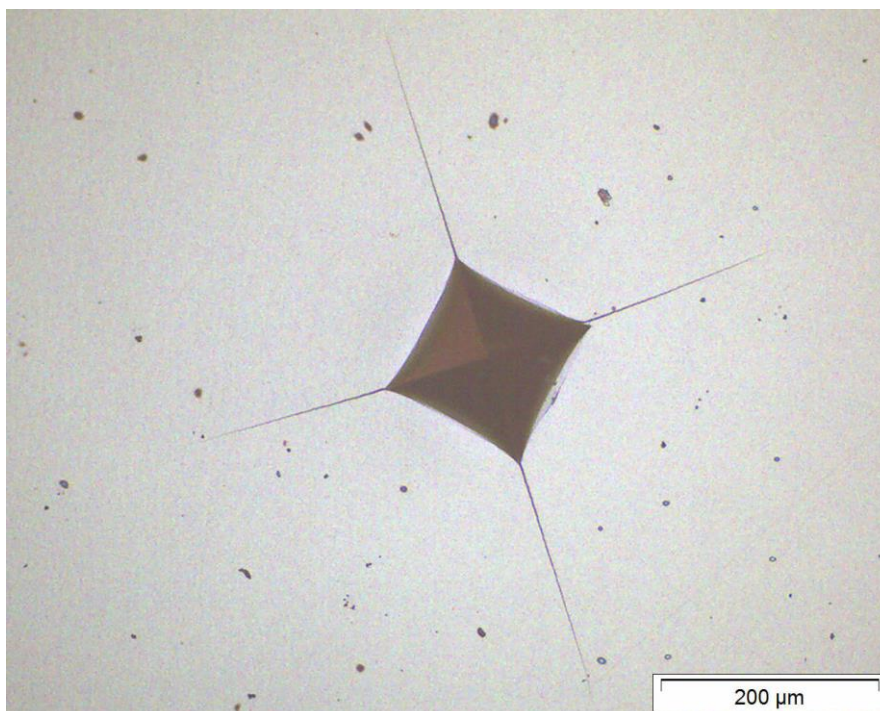
La tenacitat és la resistència que ofereix un material al creixement d'una esquerdada. Si no es detecten esquerdes, vol dir que al material doncs, és molt tènac. Per mesurar-la s'utilitza el mateix mètode d'indentació que en la duresa però canviant la càrrega, aquesta vegada amb 30 kg (HV30) sobre la superfície polida. S'originaran 4 esquerdes simètriques en cada una de les cantonades de la petjada, com es pot veure en la **Fig 2.31**. Mesurant la longitud de les esquerdes, les diagonals i utilitzant la fórmula de Niihara (**Eq 2.5**) i la d'Anstis (**Eq 2.6**) per comparar es pot estimar la resistència a la fractura. Es realitzen 10 indentacions per cada mostra com en la prova de duresa.

$$K_{IC} = 0,018 \cdot H_v \cdot \sqrt{a/2} \cdot \left(\frac{E}{H_v}\right)^{0,4} \cdot \left(\frac{c}{a} - 1\right)^{-0,5} \quad \text{Eq 2.5 (Niihara)}$$

$$K_{IC} = 0,032 \cdot H_v \cdot \sqrt{a/2} \cdot \sqrt{\frac{E}{H_v}} \cdot \left(\frac{c}{a}\right)^{-3/2} \quad \text{Eq 2.6 (Anstis)}$$

On:

- $K_{IC}$ : Factor d'intensitat de tensions o tenacitat a la fractura ( $\text{Pa} \cdot \text{m}^{1/2}$ )
- $H_v$ : Duresa de Vickers HV10 (GPa)
- $a$ : Semi-longitud de l'empremta (m)
- $c$ : Semi-longitud de l'esquerda, des del centre de l'empremta (m)
- $E$ : Mòdul de Y (Pa)



**Fig 2.31** Indentació de 30 kg en una mostra del 7 % en Alúmina.

### 3. Resultats i discussió

#### 3.1. Elecció del dissolvent

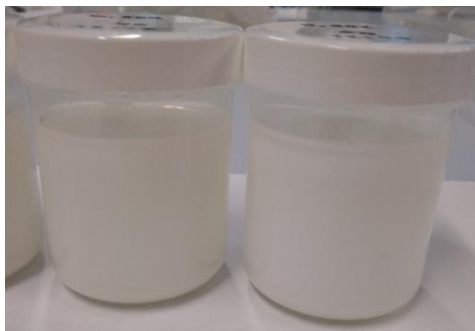
##### 3.1.1. Dissolvent per la Zircònia

El primer dissolvent a descartar és l'aigua ja que ni amb 0,5 g en el recipient utilitzat (uns 50 ml) s'arriba a dissoldre. Com s'observa a la **Fig 3.1** tota la zircònia es troba precipitada des d'un inici.

Entre l'etanol i l'acetona la tria no és tant fàcil i es reproduïx la mescla en temps molt semblants per poder veure una diferència al cap d'unes hores. Tal com es veu a la **Fig 3.2** al cap d'una hora aproximadament en el recipient de l'acetona es s'observa una línia, símbol que indica que la Zircònia està precipitant més ràpid. Per tant, el millor dissolvent per la Zircònia és l'**Etanol**.



**Fig 3.1**  $ZrO_2$  en aigua.



**Fig 3.2**  $ZrO_2$  en etanol i acetona, respectivament.

##### 3.1.2. Dissolvent per l'Alúmina

Posant els tres dissolvents aproximadament a la mateixa hora al SpeedMixer s'observa que al llarg de les hores el dissolvent preferit de l'Alúmina és l'**aigua** (veure **Fig 3.3**), provocant així un contrast entre els dos dissolvents que es tracta en la **secció 3.1.5**.



**Fig 3.3**  $Al_2O_3$  en etanol, acetona i aigua respectivament.



### 3.1.3. Velocitat de mescla

Les dues velocitats provades són la màxima i la mínima del SpeedMixer, 3500 i 300 rpm respectivament. Com es pot veure en la **Fig 3.4** la diferència entre 3500 i 300 és abismal i s'escull la màxima (**3500 rpm**), la qual permet una millor mescla i per tant una precipitació més lenta.

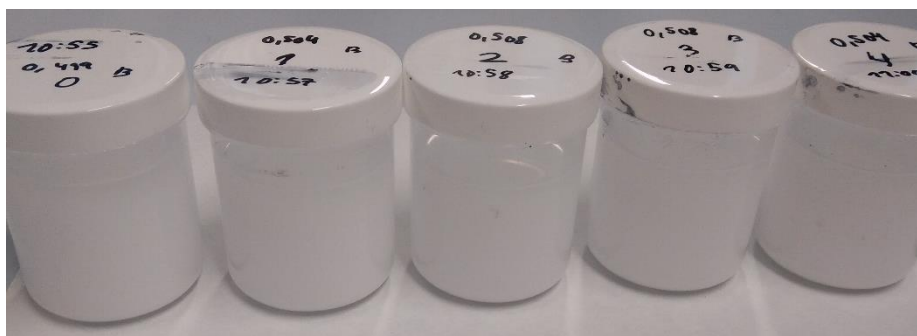


**Fig 3.4** Mescla a 300 rpm i 3500 rpm respectivament.

### 3.1.4. Quantitat de Terpeneol

El Terpeneol permet allargar el temps de precipitació, l'objectiu d'aquesta prova és però, trobar la quantitat òptima per obtenir un bon temps però no gastar totes les reserves de reactiu del laboratori cada vegada que es vol dur a terme una de les mescles.

Pels dos materials ceràmics es reproduïxen les mateixes condicions, una sèrie de 0 a 5 gotes d'una en una i una altra de 10 a 50 gotes de 10 en 10 a 3500 rpm. En la primera sèrie (**Fig 3.5**) s'observa una clara millora a mesura que s'augmenta la quantitat de Terpeneol però en canvi en la segona sèrie (**Fig 3.6**) si que es pot apreciar que entre 10 i 20 gotes el resultat és molt semblant al de 5 però a l'afegir més gotes la mescla no millora, al contrari, empitjora una mica i es manté semblant d'una concentració a l'altra, degut a que el dissolvent ja no pot absorbir més Terpeneol i afegir més resulta contraproductiu. Degut a la semblança entre 5, 10 i 20 gotes en el cas dels dos materials, s'escull la ruta amb menor cost associat, la qual és **5 gotes de Terpeneol**.



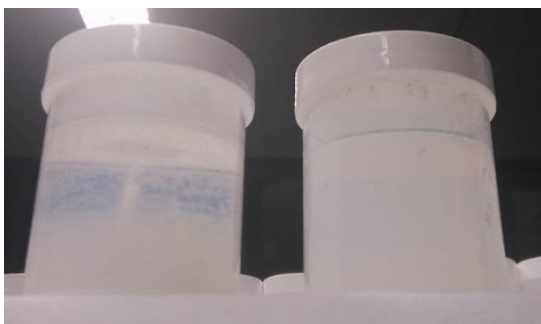
**Fig 3.5** Addicions de Terpeneol de 0 a 4 gotes.



**Fig 3.6** Addicions de Terpineol de 5 a 50 gotes.

### 3.1.5. Mescla final, Aigua o Etanol?

Finalment, en dos recipients diferents es reproduceix la mescla del 10 % en Alúmina, un amb Etanol com a dissolvent i l'altre amb Aigua. A simple vista no es notava la diferència després d'afegir 5 gotes de Terpineol i barrejar a 3500 rpm, així que es va decidir deixar-la en repòs i observar-la passada una setmana. El resultat es veu a la **Fig 3.7**, on l'Etanol (recipient de la dreta) presenta una precipitació menor en el temps que no pas l'aigua (esquerra). Així doncs, el dissolvent escollit per dur a terme la mescla és **Etanol**.



**Fig 3.7** Mescla  $ZrO_2$  amb  $Al_2O_3$  en aigua i etanol respectivament.

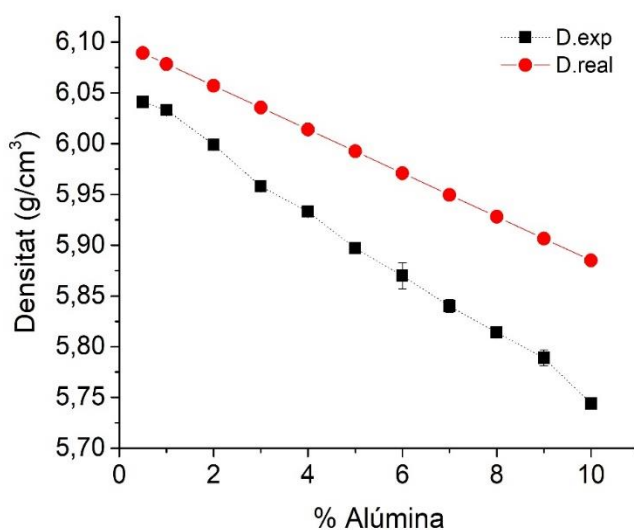
### 3.2. Densitat

A la **Taula 3.1** es mostren els resultats de les densitats i es pot apreciar que la tendència és que disminueix com s'espera, ja que la densitat de l'Alúmina és menor que la de la Zircònia. Per tal d'observar millor aquesta tendència, s'ha decidit representar-los en una gràfica (veure **Fig 3.8**), la tendència una vegada més està clara però hi ha detalls els qual criden l'atenció en ambdues representacions.

**Taula 3.1** Densitats de les mostres.

Mostra (%)	Densitat experimental* (g/cm <sup>3</sup> )	Densitat real (g/cm <sup>3</sup> )
0,5	6,041 ± 0,0044	6,089
1	6,033 ± 0,0040	6,078
2	5,999 ± 0,0031	6,057
3	5,958 ± 0,0017	6,035
4	5,933 ± 0,0066	6,014
5	5,897 ± 0,0061	5,993
6	5,870 ± 0,0319	5,971
7	5,84 ± 0,0162	5,949
8	5,814 ± 0,0065	5,928
9	5,789 ± 0,0192	5,907
10	5,744 ± 0,0005	5,885

\*Resultats presentats amb un 95 % de confiança.



**Fig 3.8** Representació gràfica de les densitats experimentals i teòriques en funció de la quantitat d'Alúmina.

El primer és la clara tendència a allunyar-se de la mescla real, a mesura que s'augmenta la quantitat d'Alúmina la densitat empitjora. Això és degut a que la quantitat de grans d'Alúmina augmenta i per tant la matriu de Zircònia es veu modificada. En el cas ideal els límits de gra d'un i de l'altre serien exactament els mateixos, però amb l'addició d'un altre ceràmic aquests límits no són ben bé perfectes i apareixen espais desaprofitats entre els dos materials. A més a més, com es comenta a la **secció 3.3** apareixen més porus (pocs) que afavoreixen a aquest error.

Un altre detall a priori que no sembla tant important però val la pena mencionar és la mala qualitat del valor de densitat de la mescla del 6 %. Presenta un error molt més elevat que les altres, que són imperceptibles. Això pot ser degut a una mala qualitat en la

seva mesura o que la mescla no és del tot bona i al mesurar les dues pastilles hi ha desavinences. En els annexos (A2) es poden trobar totes les mesures i dades.

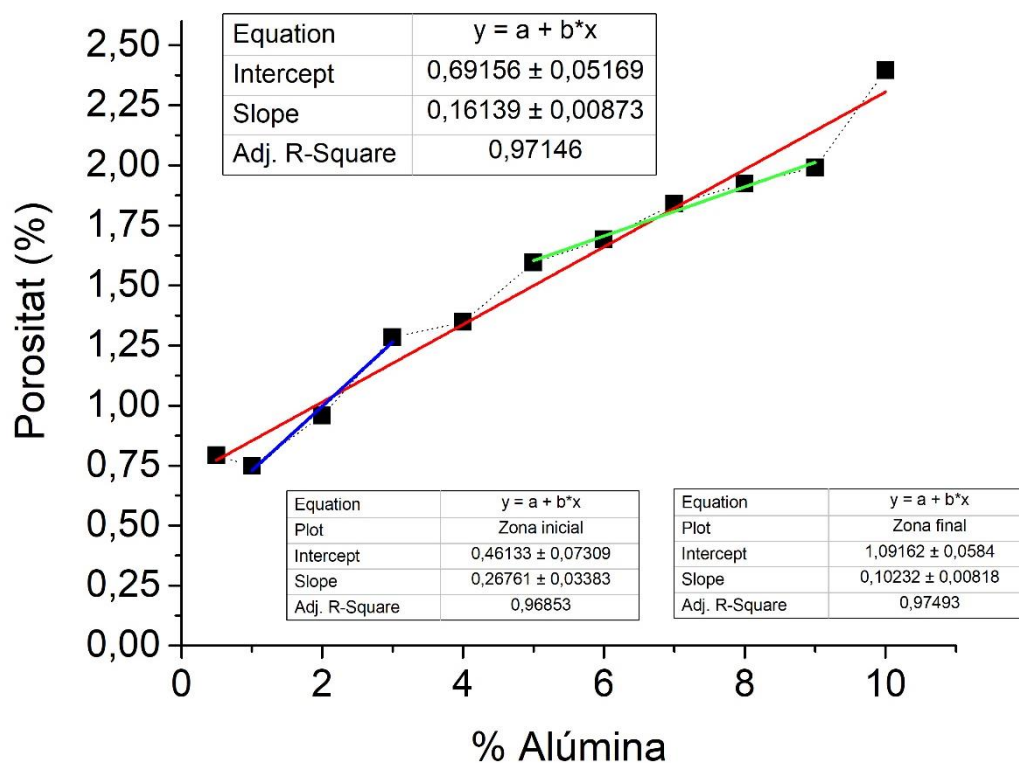
### 3.3. Porositat

Centrant-nos ara més en les resultats de la porositat i com varia en funció del percentatge d'Alúmina, com ja s'ha esmentat en la **secció 3.2** aquesta augmenta a mesura que s'addiciona més  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Les mostres presenten la tendència esmentada però val la pena representar els valors en un gràfic (veure **Fig 3.9**) i poder reconèixer 2 zones (amb pendent lleugerament diferent a general) i alguns punts conflictius:

**Zona inicial** (de l'1 % al 3 %): La porositat augmenta força abruptament. Cada nova mostra presenta el 100 % o el 50 % més d'Alúmina que l'anterior, fent-les realment diferents a nivell microscòpic. La matriu de Zircònia es veu força variada amb les noves addicions. Per més claredat, veure la **Fig 3.9**, on es representa amb la línia de regressió de color blau.

**Zona final** (del 5 % al 9 %): La porositat en aquestes mostres segueix demostrant la mateixa tendència però entre elles no arriben a ser tant diferents com en la zona inicial, la matriu actua més o menys semblant. Per més claredat, veure la **Fig 3.9**, on es representa amb la línia de regressió de color verd.

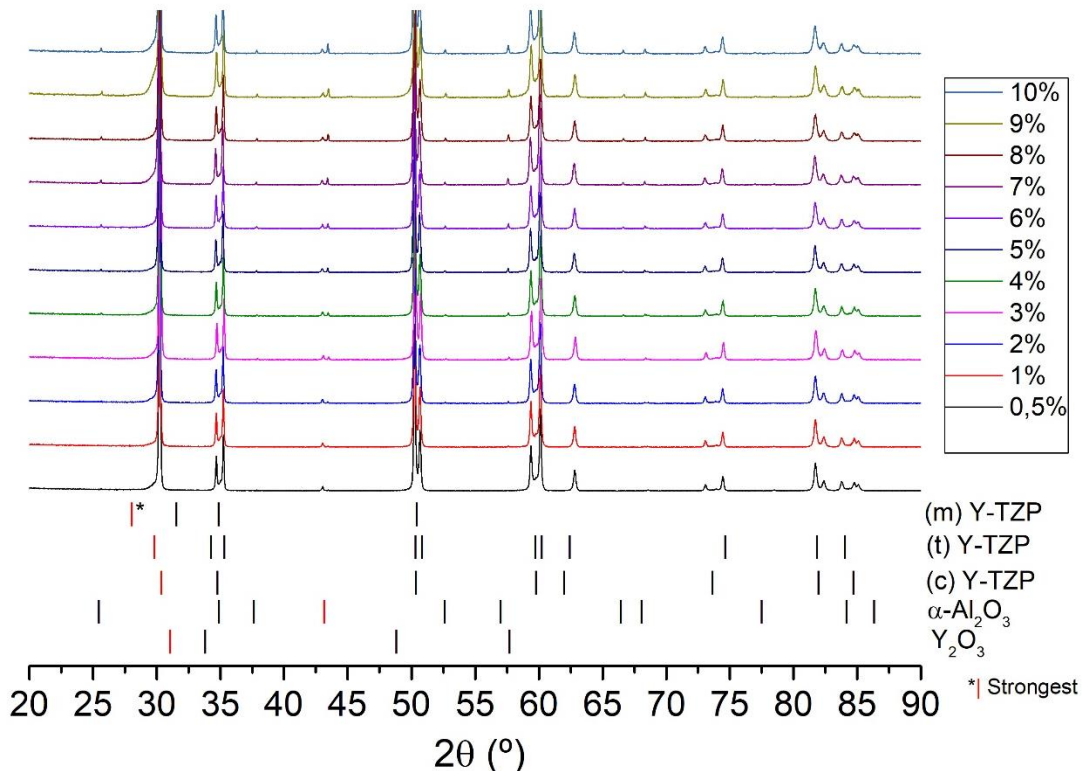


**Fig 3.9** Representació gràfica de la porositat en funció de la quantitat d'Alúmina.

**Punts conflictius** (0,5; 4 i 10 %): No arriben a formar part de cap de les dues tendències. El primer punt ni tant sols segueix la tendència general, probablement degut a la poca quantitat d'Alúmina que presenta la matriu actua diferent. El 4 % es troba entremig de les dues i actua com a estabilitzador de la tendència inicial cap a la final. En el cas del 10 % la porositat es dispara, donant a entendre que a més Alúmina la porositat augmenta amb l'aparició de porus com a tal i probablement no siguin viables mescles superiors.

### 3.4. Fases de la mescla

En aquesta secció es verifiquen quines mostres es troben presents en les nostres mescles i si es corresponen amb els resultats anteriors utilitzant la **Fig 3.10** on es poden veure els resultats de cada mostra (difracció de rajos X, part superior) juntament amb els pics característics de cada fase (part inferior).



**Fig 3.10** Difracció de rajos X per cada mostra en funció de la seva quantitat d'Alúmina.

#### 3.4.1. Y-TZP (Monoclínica)

El pic més intens és de color vermell com s'indica en la llegenda, utilitzant aquest com a punt clau, és lògic pensar que si hi ha, per poc que hi hagi, en aquella zona es podrà

apreciar alguna variació. Però en el cas de la monoclinica no es veu res en els  $28^\circ$  en cap de les mostres, suficient per descartar aquesta fase de totes les mostres.

### **3.4.2. Y-TZP (Tetragonal)**

La fase desitjada, la més important. Observant el seu pic característic en els  $30^\circ$  es pot intuir que sí la trobem, però a més a més, tots els pics forts del patró es veuen reproduïts en el nostre gràfic, de manera que es pot afirmar amb tota seguretat que en les nostres mesclades tenim la fase desitjada.

### **3.4.3. Y-TZP (Cúbica)**

Fase més difícil de reconèixer degut a l'alta semblança amb la tetragonal, en principi el pic més fort coincideix amb el tetragonal i es pot intuir que s'hi troba present. Mirant altres pics no coincidents amb la tetragonal, com ara els de  $73^\circ$  i  $84^\circ$ , fan pensar que una mica de cúbica també es troba present, però en petites quantitats.

### **3.4.4. Alúmina ròmbica**

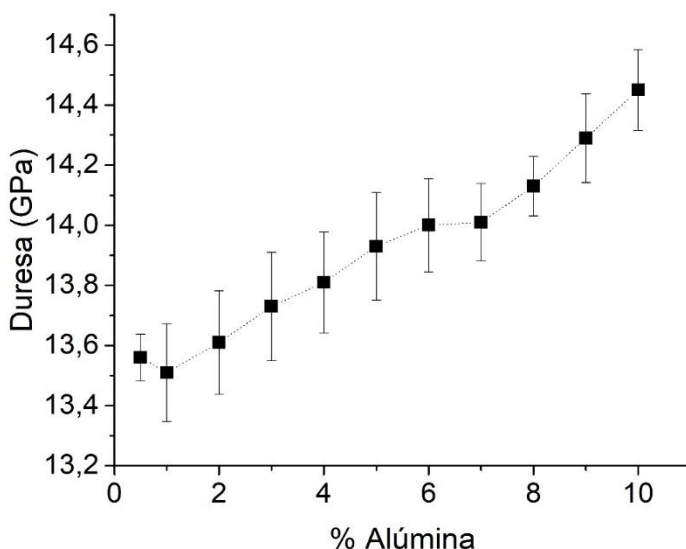
Especial a les altres fases degut a que és la que depèn de cada mescla. En els  $43^\circ$  (pic més fort) s'observa una tendència creixent com més % d'Alúmina presenta la nostra mostra, però no és l'únic, altres com per exemple el de  $25^\circ$ ,  $37^\circ$ ,  $66^\circ$  i  $68^\circ$  es comporten similarment, creixent a mesura que la mostra presenta més % d'Alúmina. Per tant, es pot afirmar que hi ha alúmina ròmbica en les mostres i que aquesta quantitat varia en funció de cada mostra, tal com hauria de ser.

### **3.4.5. Ítria**

El seu pic més fort es barreja també amb el de les fases tetragonal i cúbica. Altres pics no es veuen però en el de  $58^\circ$  sembla que pren força a mesura que s'augmenta l'Alúmina, fent pensar que aquesta fase es veu afavorida amb l'Alúmina, però sense poder-se afirmar amb massa seguretat.

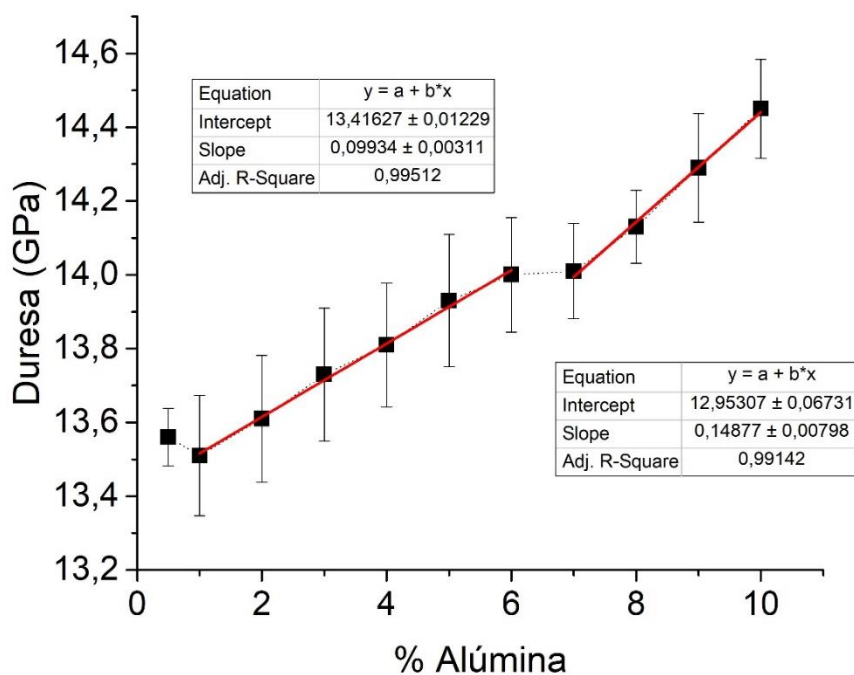
### 3.5. Duresa

Tal i com era d'esperar, com l'Alúmina és més dura que la Zircònia a mesura que s'augmenta la seva quantitat la mescla esdevé més dura (veure **Fig 3.11**). Hi ha una clara tendència a l'alça però tot i així es tornen a produir zones dignes d'estudi, molt semblants a les vistes a la **secció 3.3**.



**Fig 3.11** Duresa en funció de la quantitat d'Alúmina.

Per observar aquestes dues tendències es decideix fer una línia de regressió per cada una (veure **Fig 3.12**):



**Fig 3.12** Línies de regressió representant els dos blocs reconeguts.

De l'1 % al 6 % per una banda i del 7 % al 10 % per l'altra. Aquest canvi de comportament coincideix força amb el mateix canvi de comportament de la porositat, donant a entendre que es poden diferenciar aquests dos blocs de diferents % d'Alúmina. El canvi de pendent es podria donar en una variació en la distribució dels grans d'Alúmina, com per exemple amb l'aparició d'aglomeracions. Sembla però que la tendència inicial podria ser seguida pel 10% però sense més % no es pot arribar a cap conclusió.

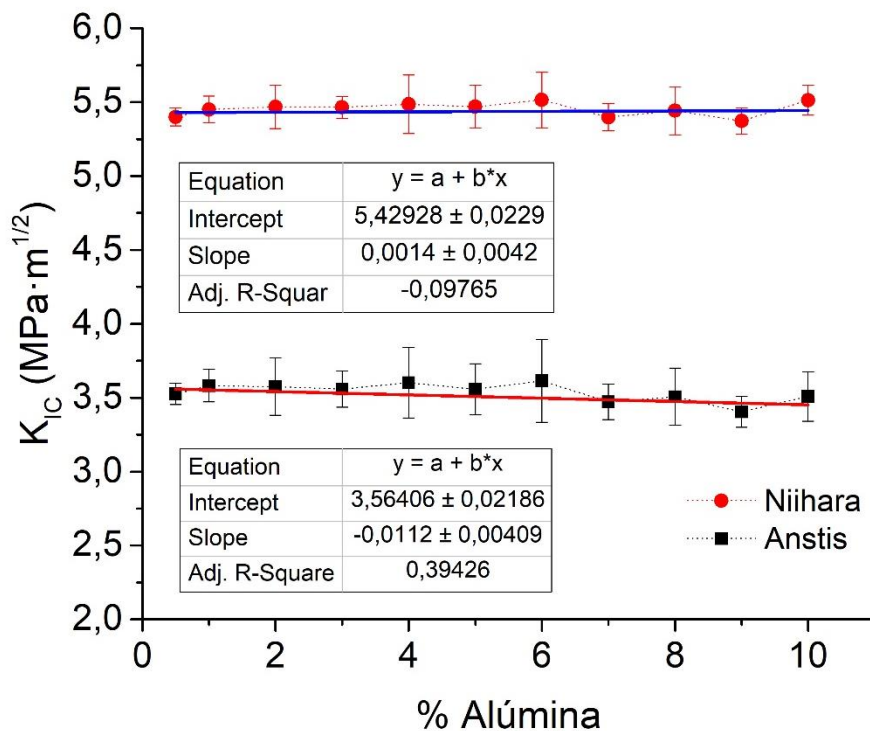
Una zona crítica és doncs la del 5, 6 i 7 % que és la que dona pas al canvi de tendència. El 6 % ja es va observar en la **secció 2.2** que potser presentava alguna incoherència o comportaments estranys.

El 0,5 % segueix sent un punt problemàtic com ja s'ha esmentat anteriorment. Com que no presenta valors de duresa que puguin semblar importants, no se li prendrà més atenció.



### 3.6. Tenacitat

En la Fig 3.13 la tenacitat es veu representada de dues maneres, segons la fórmula proposada per Niihara i segons Anstis (veure **secció 2.3.2**). Les dues presenten una tendència a mantenir-se constant però com la d'Anstis és més restrictiva sembla que indiqui que en la zona del 2n bloc pugui haver una tendència a la baixa, veure **Fig 3.13**. Al fer les rectes de regressió es confirma la tendència nul·la en els dos casos, sent lleugerament negativa la d'Anstis.



**Fig 3.13** Representació gràfica de la tenacitat calculada de diferents maneres en funció de la quantitat d'Alúmina.

Entrant més en detall i centrant-nos una vegada més en la diferència de les dues zones, és el bloc inicial (1-6 %) el que presenta una constància més ben definida que el bloc final (7-10%), que té la tendència a mantenir-se però va fent ondes en funció de la quantitat d'Alúmina en la mescla. El segon bloc sembla presentar variacions entre els seus % doncs, probablement per una distribució de l'Alúmina diferent.

### 3.7. Mida de gra

#### 3.7.1. Alúmina

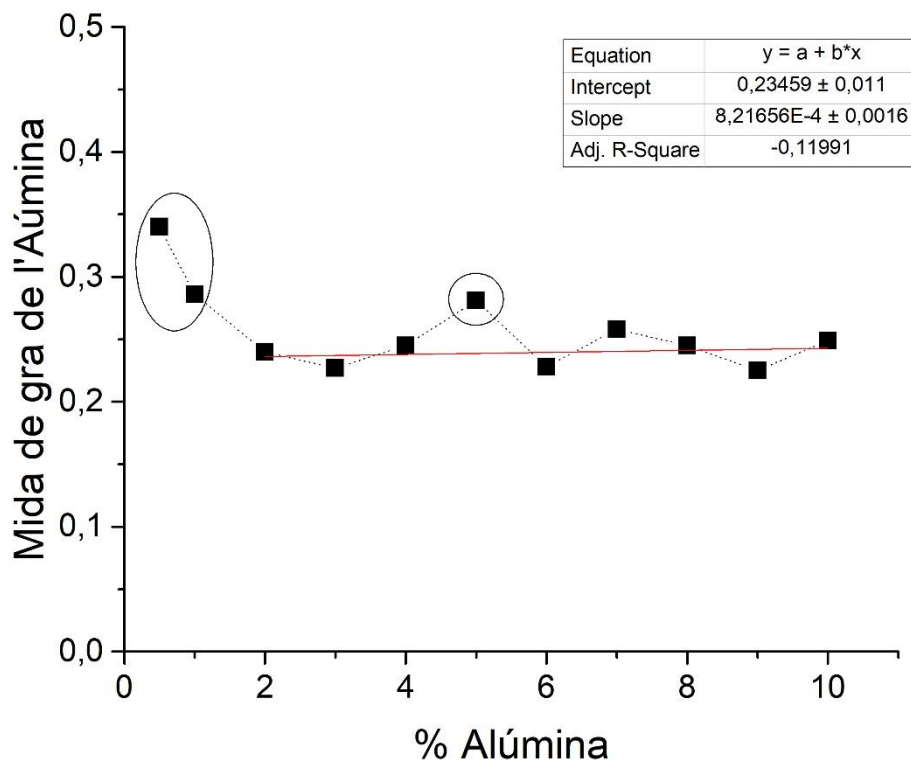
Les mides de gra de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  mesurades es troben a la **Taula 3.2** i la seva distribució als annexes **A2.1**.

**Taula 3.2** Mides de les partícules d'Alúmina.

Mescla (%)	Mida gra $\text{Al}_2\text{O}_3$ ( $\mu\text{m}$ )
0,5	$0,340 \pm 0,122$
1	$0,286 \pm 0,125$
2	$0,240 \pm 0,092$
3	$0,227 \pm 0,100$
4	$0,245 \pm 0,111$
5	$0,281 \pm 0,138$
6	$0,228 \pm 0,94$
7	$0,258 \pm 0,101$
8	$0,245 \pm 0,092$
9	$0,225 \pm 0,088$
10	$0,249 \pm 0,102$

Les distribucions són força amples ja que en les mostres presents la variabilitat és elevada. Fixant-nos en el valor de la mitjana, a partir de la mostra del 2 % totes presenten una única distribució on totes estan al voltant de l'ordre dels  $0,24 \mu\text{m}$ , això ens fa pensar que la mida es manté més o menys constant al llarg de l'adició menys en alguna mostra en concret com ara la del 5 %. Per tal de poder tenir més informació, es representen les mitjanes de cada mostra en la **Fig 3.14**. S'observen diferents irregularitats en el 0,5; 1 i 5 %.

Es traça la recta de regressió però sense considerar els punts problemàtics (0,5; 1 i 5 %) i s'obté que el pendent és quasi 0 però l'ajust  $R^2$  és molt dolent, per tant no és assegurar amb massa confiança que es mantingui constant, seria necessari tenir més dades per millorar aquest estudi.



**Fig 3.14** Representació gràfica de la mida de gra de l'Alúmina en funció de la seva quantitat juntament amb una línia de regressió.

Les mesures de les mescles 0,5 % i 1 % donen irregularitats i són poc fiables ja que a totes les altres s'han pres 600 mesures menys en aquestes dues degut a la falta de partícules al ser la mescla de tan baix percentatge d'Alúmina.

### 3.7.2. Zircònia

Les mides de gra del  $\text{ZrO}_2$  es troben caracteritzades a la **Taula 3.3** i la seva distribució als annexes **A2.2**. A diferència de les partícules d'Alúmina, les de Zircònia presenten una clara tendència a reduir la seva mida a mesura que s'augmenta la quantitat d'Alúmina en les mostres.

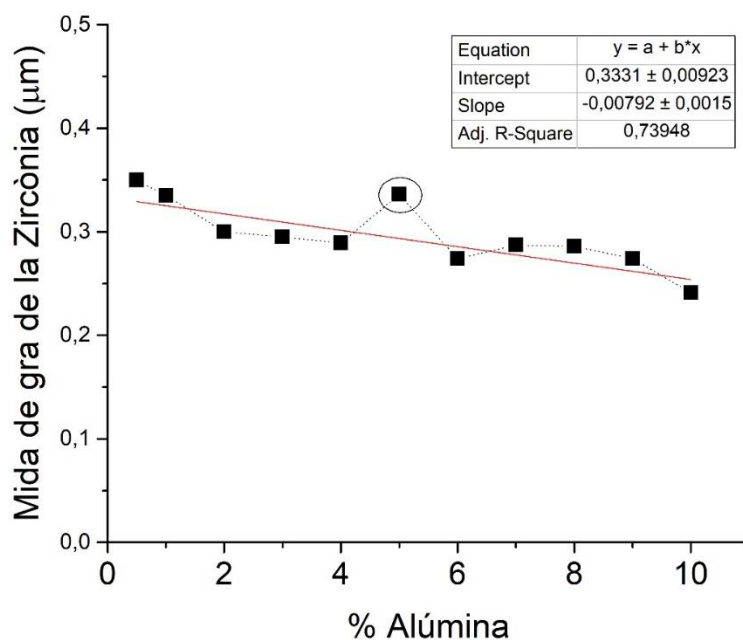
**Taula 3.3** Mides de les partícules de Zircònia.

Mescla (%)	Mida gra $\text{ZrO}_2$ ( $\mu\text{m}$ )
0,5	$0,350 \pm 0,202$
1	$0,335 \pm 0,189$
2	$0,300 \pm 0,179$
3	$0,295 \pm 0,168$
4	$0,289 \pm 0,166$
5	$0,336 \pm 0,193$
6	$0,274 \pm 0,159$
7	$0,287 \pm 0,153$
8	$0,286 \pm 0,155$
9	$0,274 \pm 0,145$
10	$0,241 \pm 0,128$

La tendència es compleix en més o menys mesura generalment a excepció d'una mescla en concret, la del 5%. Respecte les dues consecutives (4 i 6 %) presenta una distribució notablement major, fet que segueix reforçant la idea de que algun fet passa amb la mescla.

Per tal de poder observar amb més claredat la tendència, s'ha decidit representar la taula adjunta en la **Fig 3.15**. Per facilitar la discussió de resultats, s'ha traçat una línia de regressió eliminant el punt anòmal del 5 %. Amb la recta, es pot afirmar amb més seguretat que la tendència és a reduir la mida característica del gra, fet que coincideix amb el guany de duresa vist en la **secció 3.5**.

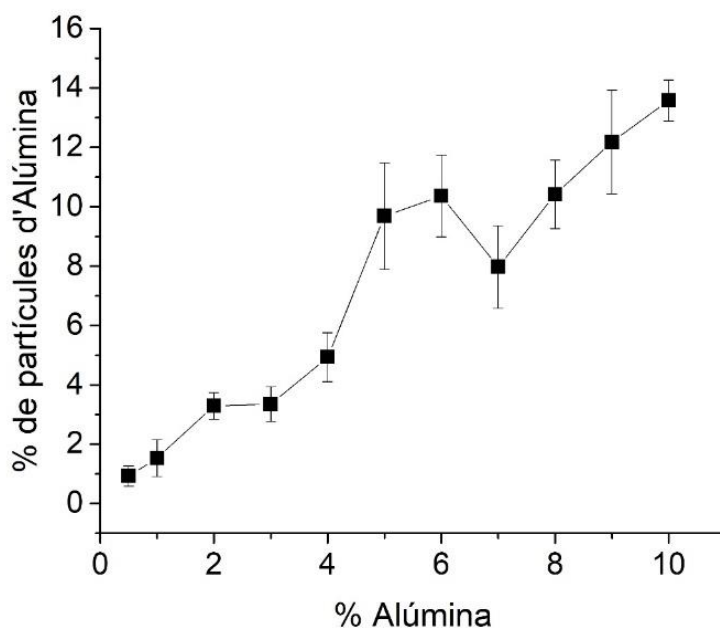
Aquest efecte pot ocórrer degut a que a l'augmentar els nuclis d'Alúmina, la Zircònia veu reduïda el seu espai per créixer, com queda limitada, no arriba a les mides de quan hi ha menys alúmina. Afavorint doncs a guanyar propietats mecàniques com ara la duresa.



**Fig 3.15** Representació gràfica de la mida de gra de la Zircònia en funció de la quantitat d'Alúmina juntament amb una línia de regressió.

### 3.8. Validació mescles

La tendència com era d'esperar és creixent amb el % d'Alúmina, i generalment la proporció també concorda amb la quantitat d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , l'única anomalia es produeix en les mescles del 5 i 6 %, on la proporció és molt més elevada del que s'esperaria, a la **Fig 3.16** es pot veure la representació gràfica.

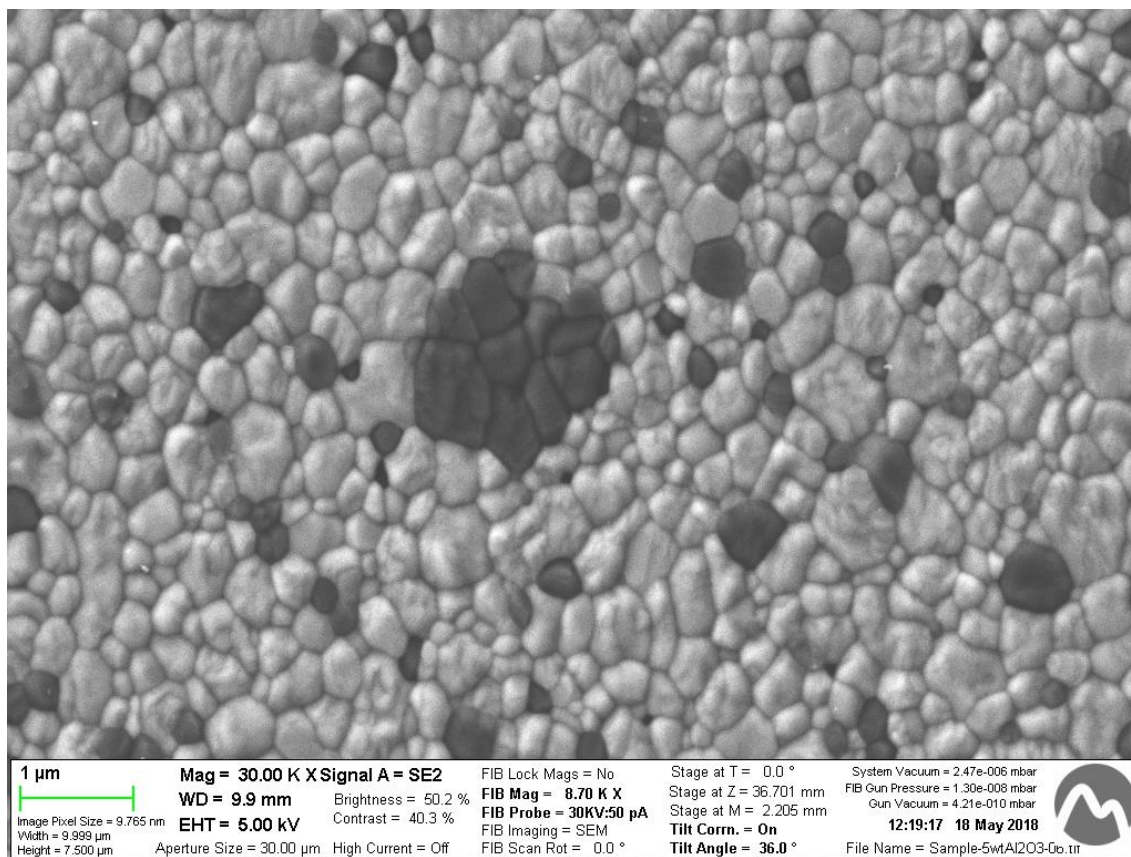


**Fig 3.16** Representació gràfica de la quantitat de partícules d'Alúmina en funció de la quantitat d'Alúmina.

Però hi ha un detall que es veu a simple vista, dues mescles en concret sobresurten exageradament de la tendència, i com era d'esperar al veure els resultats de seccions anteriors, són les mescles que hem considerat que es troben als extrems dels dos blocs, la del 5 i 6 %. De la **secció 3.2** juntament amb aquesta, sembla que la del 6 % no s'hagi dut a terme correctament o hagi hagut problemes durant tot el procediment experimental. De la mescla del 5 % però, sembla ser que o actua d'una manera diferent a la resta o també ha patit problemes durant la mescla experimental. Ambdues mostres van ser sinteritzades en moments diferents i juntament amb altres, de manera que es descarta una mala sinterització.

Tot i les desavinences en aquest gràfic, en les gràfiques de duresa i tenacitat no variaven tant com en aquest gràfic, fet que obre la possibilitat que potser el factor de l'atzar al prendre les imatges de l'àrea ha pogut influir, tot i que és molt improbable. Així que es

decideix revisar les imatges (veure **Fig 3.17**) i es veu la possible raó en la del 5 % (en la del 6 % passa una mica però no és tant intens com per afirmar-ho, però pot ser que fent més imatges també es pugin trobar factors semblants.



**Fig 3.17** Imatge de 30 k augments d'una mostra del 5 % d'Alúmina.

La raó és una aglomeració d'Alúmina. Els grans es concentren en una part concreta i tendeixen a créixer més que quan estan aïllats de la resta. Degut a l'aglomeració, en la imatge cobreixen molta més àrea tal i com la **Fig 3.16** havia detectat.

## **Conclusions**

Per acabar amb aquest treball, repassar si s'han completat els objectius proposats inicialment i en cas afirmatiu, en quin grau. Bàsicament, s'han complert tots en la seva absoluta totalitat, l'estudi ha sigut un èxit i s'ha verificat allò que s'esperava.

Sobre les propietats mecàniques, aquestes mitjançant les tècniques adequades, s'han pogut determinar amb relativa facilitat i observat la tendència positiva que la teoria explica. Aquesta tendència és explicada gràcies a la disminució de mida de gra de la matriu de Zircònia, ja que com més petit el material més dur és.

En general la homogeneïtat cercada ha sigut extremadament remarcable, no donant cap mena de possibilitat de dubte sobre si el procés ha sigut dut a terme correctament, perquè així ha sigut. És més, gràcies a l'excel·lent procediment seguit curosament al mil·límetre s'ha pogut arribar a detectar una aglomeració d'Alúmina en una mostra, donant més possibilitats d'estudiar aquest fenomen i extreure'n resultats completament imprevistos.

Parlant en primera persona, considero que ha après molt amb aquest treball i allò que realment és important es quedarà en el meu subconscient per tota la meua vida. Amb total seguretat m'ajudarà a superar dificultats que em pugui trobar en qualsevol altre àmbit de l'enginyeria química.



## Treball futur

Repasant les diferents conclusions diferents idees per seguir amb l'estudi d'aquesta mescla binària serien les següents:

- **Més repeticions:** Per tal de poder validar les diferents hipòtesis que s'han vist amb aquest projecte, seria interessant repetir l'experiment sencer per tenir més dades i augmentar la fiabilitat de les conclusions. No només en la repetició global sinó també en el nombre d'assajos i mostres, com ara 5 mostres de cada barreja, així si alguna pastilla s'ha de descartar, no té tant valor com si es descarta 1 de 2.
- **Anàlisi de les mostres del 5 i 6 %:** Com s'ha observat, sembla que ocorren diferents fenòmens en aquestes, com ara aglomeracions. Per tant, recomanaria a estudiants posteriors centrar el seu estudi només en aquestes mescles. Fer diferents mostres i estudiar-les exactament igual com en aquest treball però en més profunditat. Com per exemple, al fer les captures amb 30 k augments fer 20 imatges o més en busca d'aquestes aglomeracions. O fins i tot només un estudi de les aglomeracions en les mostres del 1 al 10 %.
- **Mostres del 10 al 15 %:** Per tal de verificar quina és la tendència general o si a mesura que s'augmenta el contingut d'Alúmina hi ha variacions, és recomanable fer més mostres d'altres % per tenir un rang estudiat més elevat i analitzar si realment val la pena o amb el rang 1-10 % s'aconsegueixen les propietats desitjades.

## Anàlisi econòmic

En aquest apartat es presenten els costos associats a aquest projecte, tot incloent els materials per la part experimental com les hores dels tutors, dels supervisors i els tècnics entre d'altres. També s'esmenten els elements necessaris per dur a terme aquest treball de fi de grau.

Material utilitzat			
Producte	Quantitat	Cost/u.a.	Cost total
3Y-TZP	0,8 kg	150 €/kg	120,00 €
Alúmina	0,1 kg	90 €/kg	9,00 €
Acetona	2 L	8 €/L	16,00 €
Etanol	4 L	7 €/L	28,00 €
Aigua destil·lada	5 L	0,4€/L	2,00 €
Terpineol	0,300 L	35 €/L	10,50 €
Pots SpeedMixer	30 pots	0,1 €/u.	3,00 €
Pots Túrbula	12 pots	0,1 €/u.	1,20 €
Milling Balls	0,600 kg	25 €/kg	15,00 €
Guants de plàstic	40 parells	0,2 €/parell	8,00 €
Oli per la CIP	0,250 L	10 €/L	2,50 €
Lubricant	1 L	6 €/L	6,00 €
Pasta de diamant Superabrasive 30 µm	0,250 L	130 €/L	32,50 €
Pasta de diamant Superabrasive 6 µm	0,250 L	140 €/L	35,00 €
Pasta de diamant Superabrasive 3 µm	0,250 L	150 €/L	37,50 €
Pany de polir Struers MD 220	1	67 €/u.	67,00 €
Pany de polir Struers MD 30	1	80 €/u.	80,00 €
Pany de polir Struers MD 6	1	90 €/u.	90,00 €
Pany de polir Struers MD 3	1	100 €/u.	100,00 €
SUBTOTAL			663,20 €

Caracterització de les mostres			
Balança	15h	2 €/h	30,00 €
SpeedMixer	5 h	5 €/h	25,00 €
Túrbula	66 h	3 €/h	198,00 €
Rotavapor	8,25 h	10 €/h	82,50 €
Estufa	504 h	0,1 €/h	50,40 €
Tamisadora	13 h	5 €/h	65,00 €
Ultrasons	7 h	10 €/h	70,00 €
CIP	6 h	10 €/h	60,00 €
Forn	57 h	20 €/h	1.140,00 €
Polidora	24 h	5 €/h	120,00 €
Microscopis òptics	11 h	5 €/h	55,00 €
Duròmetre Vickers	11 h	15 €/h	165,00 €
SUBTOTAL			2.060,90 €
Cost de l'enginyeria i el suport			
Estudiant	750 h	4 €/h	2.000,00 €
Tutor del TFG	60 h	70 €/h	3.200,00 €
Cotutora del TFG	20 h	60 €/h	1.200,00 €
Tècnic SEM	6 h	50 €/h	300,00 €
Supervisora	40 h	30 €/h	1.200,00 €
SUBTOTAL			9.900,00 €
Cost total del projecte			
Concepte			Cost
Material utilitzat			663,20 €
Caracterització de les mostres			2.060,90 €
Cost de l'enginyeria i el suport			9.900,00 €
<b>COST TOTAL DEL TREBALL DE FI DE GRAU</b>			<b>12.624,10 €</b>

## Anàlisi mediambiental

L'impacte mediambiental d'aquest projecte és mínim a efectes globals però sempre és important fer una petita reflexió i anàlisi per poder aprendre i que en altres de semblants encara es pugui reduir més el seu efecte, idealment, que arribi a ser nul.

Durant el transcurs del projecte no s'han utilitzat reactius nocius ni altament tòxics, de manera que els residus no necessiten tractaments massa elevats. Els diferents residus es veuen desglossats en la següent taula ("ADRBOOK Dangerous Goods by Road" n.d.):

**Taula 8.1** Productes utilitzats i el seu recipient segons la normativa vigent.

Producte	Número UN	Descripció
Etanol i Acetona	ADR UN 1993	Líquids inflamables/No halogenats
Aigua i Zircònia	ADR UN 3287	Líquids tòxics
Paper contaminat	ADR UN 2811	Sòlids tòxics orgànics
Terpineol	ADR UN 3286	Líquid tòxic inflamable, corrosiu
Recipients contaminats buits	ADR UN 3509	Embalatges descartats, buit, no neteats

Altres residus com el paper i els guants de plàstics no contaminats, han sigut dipositats als seus contenidors per tals de ser reciclats, tal i com indica el codi de bones pràctiques del laboratori.

No només s'han de tenir en compte els residus palpables, sinó també l'impacte ambiental de l'ús general de les instal·lacions, tot incloent el consum de les màquines, el transport dels reactius, del personal de laboratori, etc. Tota aquesta energia prové bàsicament de combustibles fòssils (emetent doncs CO<sub>2</sub> i afavorint al canvi climàtic) i energia nuclear (generant residus que duren milers d'anys). Una petita part d'aquesta energia prové d'energies renovables però podem dir que la seva contribució dona molt a desitjar.

## Fonts consultades

- “ADRBOOK Dangerous Goods by Road.” n.d. Accessed June 17, 2018.  
<https://adrbook.com/en/>.
- ASTM. 1997. “ASTM E92 Standard Test Methods for Vickers Hardness of Metallic Materials” 82 (Reapproved): 10. <https://doi.org/10.1520/E0092-82R03E02.2>.
- Bruni, Yesica L., Liliana B. Garrido, and Esteban F. Aglietti. 2015. “Properties of CaO-ZrO<sub>2</sub> Based Composites.” *Procedia Materials Science* 8: 203–10.  
<https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.03.065>.
- Calambás, Heidy Lorena. 2013. “Materiales Compuestos De Alúmina-Zirconia Para Aplicaciones Biomedicas,” 250.
- Cales, Bernard. 1998. *Colored Zirconia Ceramics for Dental Applications*. Edited by Bioceramics. *Bioceramics-Conference-*. Vol. 11. New York: WorldScientific Publishing Co. Pte.  
<http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:COLORED+ZIRCONIA+CERAMICS+FOR+DENTAL+APPLICATIONS#0>.
- Chevalier, Jérôme, Laurent Gremillard, and Sylvain Deville. 2007. “Low-Temperature Degradation of Zirconia and Implications for Biomedical Implants.” *Annual Review of Materials Research* 37 (1): 1–32.  
<https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.37.052506.084250>.
- Daou, Elie E. 2013. “The Zirconia Ceramic: Strengths and Weaknesses.” *The Open Dentistry Journal* 8. Bentham Science Publishers: 33–42.  
<https://doi.org/10.2174/1874210601408010032>.
- Eklund, Anders. 2016. “Hot and Cold Isostatic Pressing of Ceramics.” May 2. 2016.  
<https://www.ceramicindustry.com/articles/95484-hot-and-cold-isostatic-pressing-of-ceramics>.
- Flamant, Quentin, Fernando García Marro, Joan Josep Roa Rovira, and Marc Anglada. 2016. “Hydrofluoric Acid Etching of Dental Zirconia. Part 1: Etching Mechanism and Surface Characterization.” *Journal of the European Ceramic Society* 36 (1). Elsevier

- Ltd: 121–33. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.09.021>.
- Garvie R.C., Hannink R.H., Pascoe R.T. 1975. "Ceramic Steel?" *Nature* 258: 703–3.
- Green, D J, R H Hannink, and M V Swain. 1989. *Transformation Toughening Of Ceramics*.
- Guo, Xin. 2003. "Property Degradation of Tetragonal Zirconia Induced by Low-Temperature Defect Reaction with Water Molecules." *Chemistry of Materials* 16 (21): 3988–93. <https://doi.org/10.1021/cm040167h>.
- Hannink, Richard H. J., Patrick M. Kelly, and Barry C. Muddle. 2003. "Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics." *Journal of the American Ceramic Society* 83 (3): 461–87. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01221.x>.
- Hench, L L. 1991. "Bioceramics - From Concept To Clinic." *Journal of the American Ceramic Society* 74 (7): 1487–1510. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb07132.x>.
- Kobayashi, K. Kuwajima, H. Masaki, T. 1981. "Phase Change and Mechanical Properties of ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Solid Electrolyte after Ageing." *Solid State Ionics* 3–4 (C): 489–92. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(81\)90138-7](https://doi.org/10.1016/0167-2738(81)90138-7).
- McMeeking R.M., Evans A.G. 1982. "Mechanics of Transformation Toughening in Brittle Materials." *Journal of the American Ceramics Society* 65: 242–46.
- Moreno, R. 1985. "COLAJE DE ÓXIDOS CERÁMICOS. I: FUNDAMENTOS(í^)." *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 24 (4): 165–72.
- Muñoz-Tabares, José Alejandro. 2010. "Cambios Microestructurales En 3Y-TZP Desbastada y Su Influencia En La Degradación Hidrotérmica," 288. <http://hdl.handle.net/10803/109221>.
- Park J.B., Lako R.S. 1992. *Biomaterials an Introduction*. 2nd ed. New York: Plenum Press.
- Patil, R. N., and E. C. Subbarao. 1969. "Axial Thermal Expansion of ZrO<sub>2</sub> and HfO<sub>2</sub> in the Range Room Temperature to 1400°C." *Journal of Applied Crystallography* 2 (6): 281–88. <https://doi.org/10.1107/S0021889869007217>.

- Piconi, C., M. Labanti, G. Magnani, M. Caporale, G. MacCauro, and G. Magliocchetti. 1999. "Analysis of a Failed Alumina THR Ball Head." *Biomaterials* 20 (18): 1637–46. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(99\)00028-9](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(99)00028-9).
- Rejab, Nik Akmar, Ahmad Zahirani Ahmad Azhar, Khoo Seng Kian, Mani Maran Ratnam, and Zainal Arifin Ahmad. 2013. "Effects of MgO Addition on the Phase, Mechanical Properties, and Microstructure of Zirconia-Toughened Alumina Added with CeO<sub>2</sub>(ZTA-CeO<sub>2</sub>) Ceramic Composite." *Materials Science and Engineering A* 595: 18–23. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.11.091>.
- Roa, J. J., M. Turon-Vinas, and M. Anglada. 2016. "Surface Grain Size and Texture after Annealing Ground Zirconia." *Journal of the European Ceramic Society* 36 (6). Elsevier Ltd: 1519–25. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.12.022>.
- Sato, Tsugio, and Masahiko Shimada. 1985. "Transformation of Ceria-Doped Tetragonal Zirconia Polycrystals By Annealing in Water." *American Ceramic Society Bulletin* 64 (10): 1382–83. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1985.tb15239.x>.
- Tsukuma, K, Y Kubota, and T Tsukidate. 1983. *THERMAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-STABILIZED TETRAGONAL ZIRCONIA POLYCRYSTALS*. *Advances in Ceramics*. Vol. 12.
- Turon-Vinas, M., J. J. Roa, F. G. Marro, and M. Anglada. 2015. "Mechanical Properties of 12Ce-ZrO<sub>2</sub>/3Y-ZrO<sub>2</sub>composites." *Ceramics International* 41: 14988–97. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.08.043>.





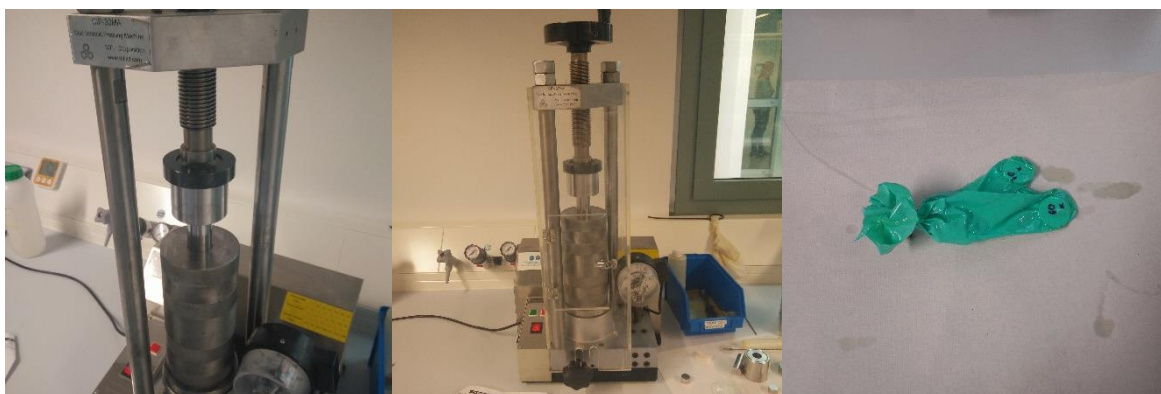
## **Annex A**

### **A1 Procediment de la CIP**

#### **A1.1 Compactació uniaxial**



## A1.2 Compactació en buit



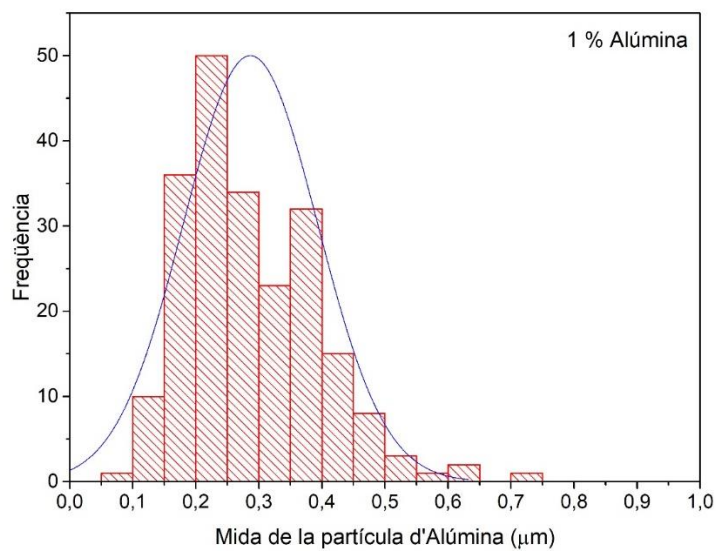
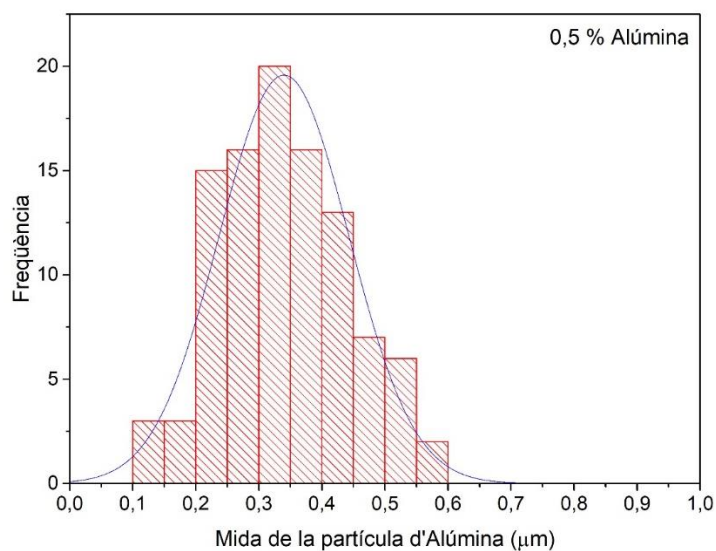
## A2 Densitat

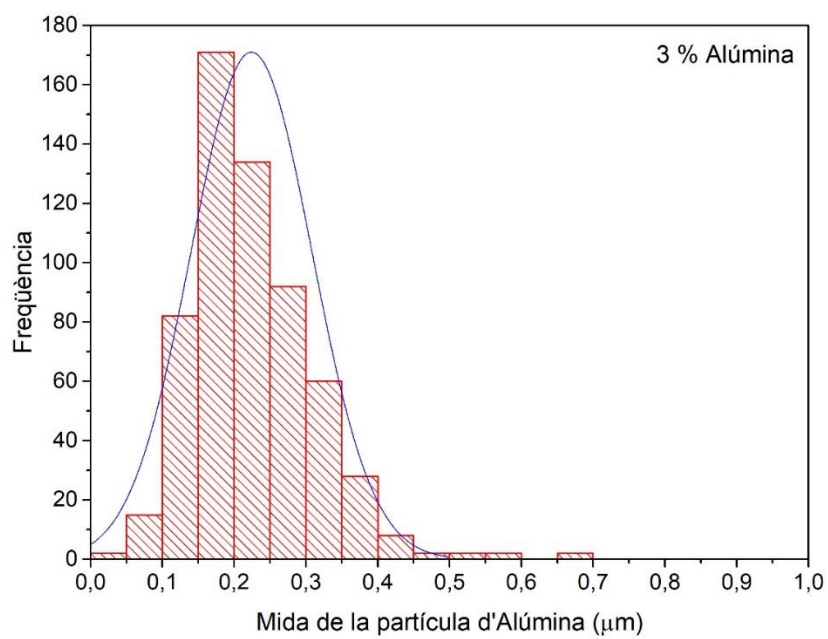
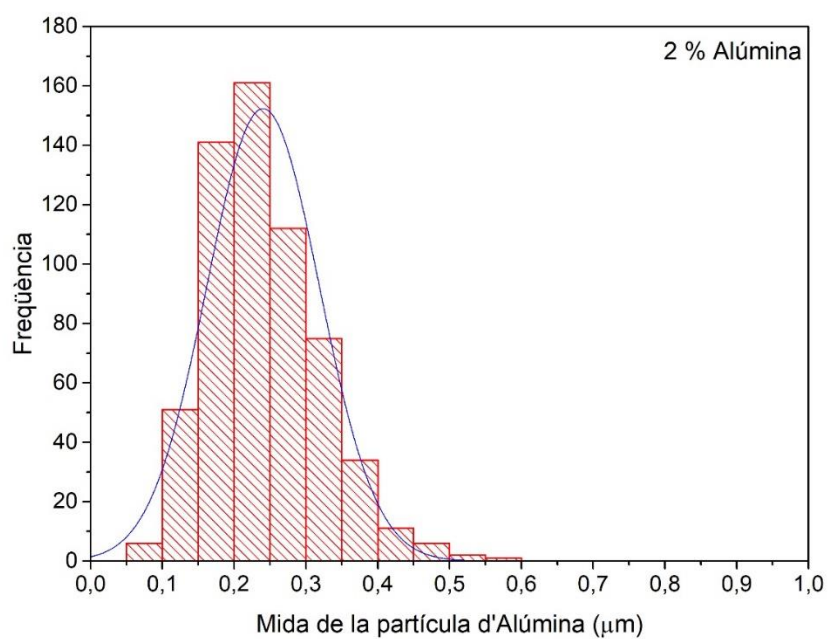
Mostra (%)	Núm.	Rèplica 1 g/cm <sup>3</sup>	Rèplica 2 g/cm <sup>3</sup>	Rèplica 3 g/cm <sup>3</sup>	Mitjana g/cm <sup>3</sup>	D. est.	Densitat mostra g/cm <sup>3</sup> (95 % c.)
0,5	A	6,031	6,038	6,041	6,037	0,00513	6,037 ± 0,0127
	B	6,039	6,054	6,044	6,046	0,00764	6,046 ± 0,019
1	A	6,035	6,028	6,029	6,031	0,00379	6,031 ± 0,0094
	B	6,037	6,036	6,034	6,036	0,00153	6,036 ± 0,0038
2	A	5,991	6,011	5,997	6,000	0,01026	6 ± 0,0255
	B	6,002	6,005	5,989	5,999	0,0085	5,999 ± 0,0211
3	A	5,952	5,972	5,965	5,963	0,01015	5,963 ± 0,0252
	B	5,944	5,956	5,962	5,954	0,00917	5,954 ± 0,0228
4	A	5,925	5,92	5,939	5,928	0,00985	5,928 ± 0,0245
	B	5,931	5,942	5,941	5,938	0,00608	5,938 ± 0,0151
5	A	5,902	5,892	5,908	5,901	0,00808	5,901 ± 0,0201
	B	5,881	5,894	5,904	5,893	0,01153	5,893 ± 0,0286
6	A	5,882	5,884	5,878	5,881	0,00306	5,881 ± 0,0076
	B	5,835	5,876	5,865	5,859	0,02122	5,859 ± 0,0527
7	A	5,823	5,849	5,823	5,832	0,01501	5,832 ± 0,0373
	B	5,856	5,846	5,846	5,849	0,00577	5,849 ± 0,0143
8	A	5,828	5,823	5,806	5,819	0,01153	5,819 ± 0,0286
	B	5,814	5,813	5,8	5,809	0,00781	5,809 ± 0,0194
9	A	5,789	5,818	5,797	5,801	0,01498	5,801 ± 0,0372
	B	5,78	5,78	5,773	5,778	0,00404	5,778 ± 0,01
10	A	5,753	5,747	5,736	5,745	0,00862	5,745 ± 0,0214
	B	5,741	5,753	5,737	5,744	0,00833	5,744 ± 0,0207

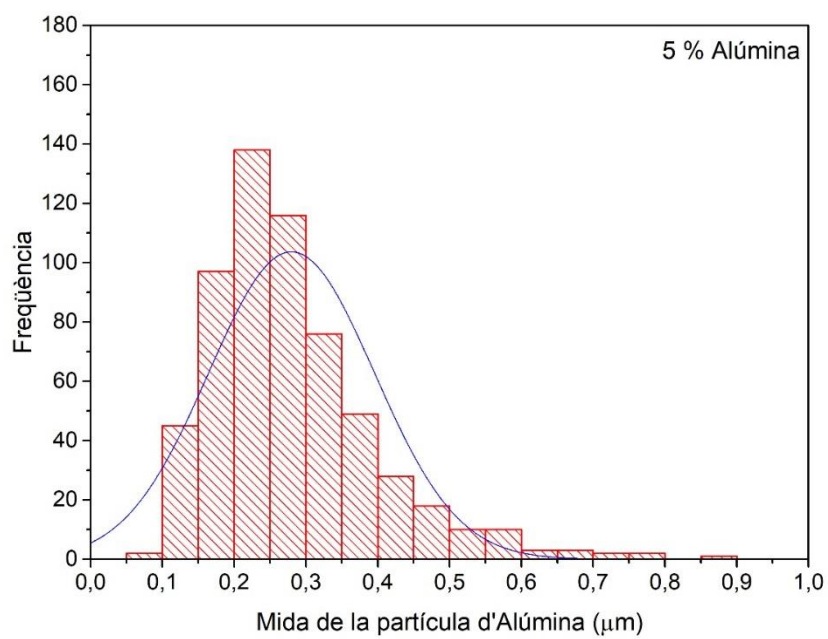
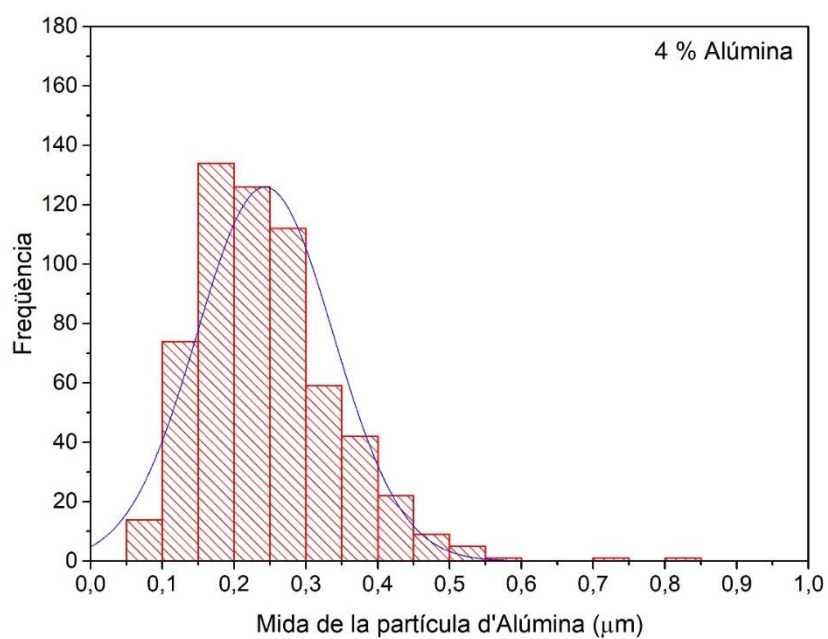
<b>Mostra</b>	<b>Densitat mostra g/cm<sup>3</sup></b>	<b>Des. est.</b>	<b>Densitat mostra (g/cm<sup>3</sup>) (95 %)</b>	<b>D. real (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Densitat relativa (%)</b>
0,5	6,041	0,00177	6,041 ± 0,0044	6,089	99,2
1	6,033	0,0016	6,033 ± 0,004	6,078	99,3
2	5,999	0,00124	5,999 ± 0,0031	6,057	99,0
3	5,958	0,00069	5,958 ± 0,0017	6,035	98,7
4	5,933	0,00267	5,933 ± 0,0066	6,014	98,7
5	5,897	0,00244	5,897 ± 0,0061	5,993	98,4
6	5,87	0,01284	5,87 ± 0,0319	5,971	98,3
7	5,84	0,00653	5,84 ± 0,0162	5,949	98,2
8	5,814	0,00263	5,814 ± 0,0065	5,928	98,1
9	5,789	0,00774	5,789 ± 0,0192	5,907	98,0
10	5,744	0,00021	5,744 ± 0,0005	5,885	97,6

## A3 Mida de partícules

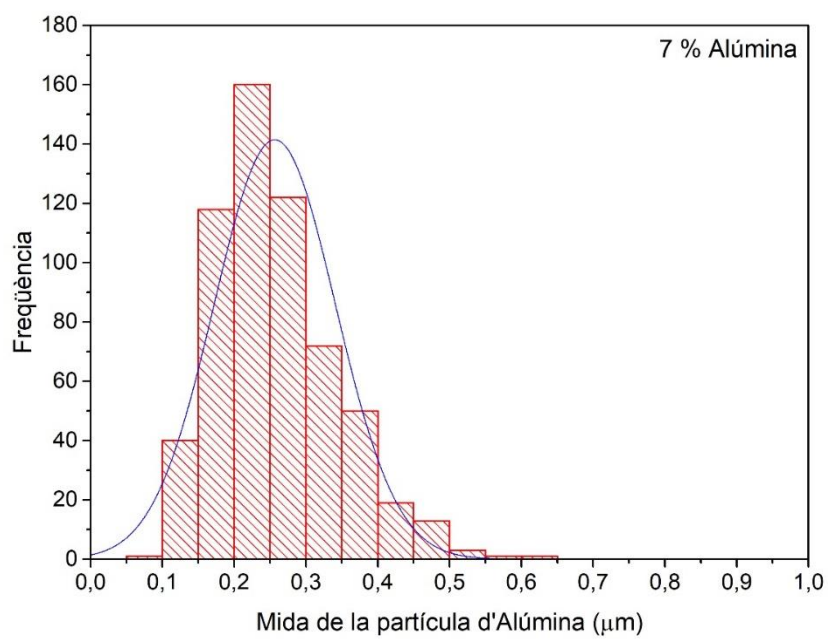
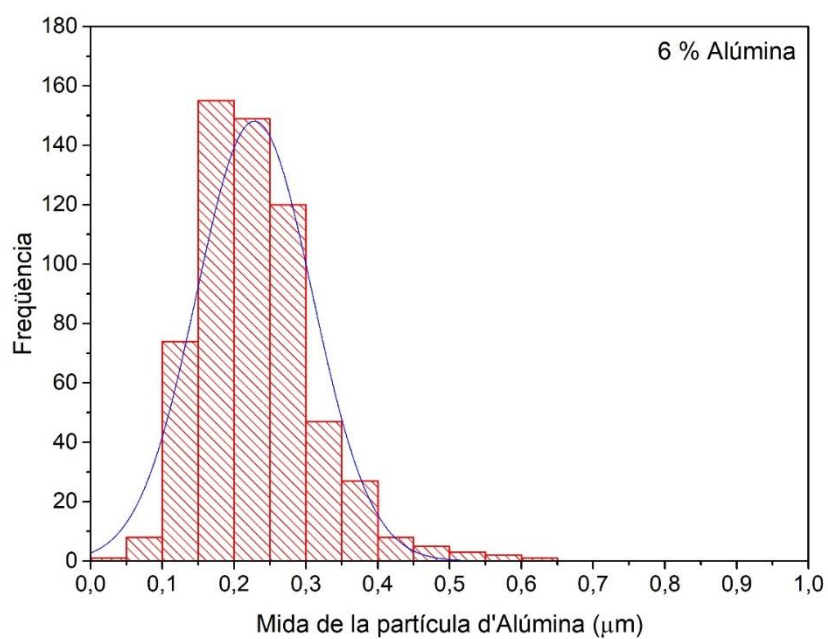
### A3.1 Mida de les partícules d'Alúmina



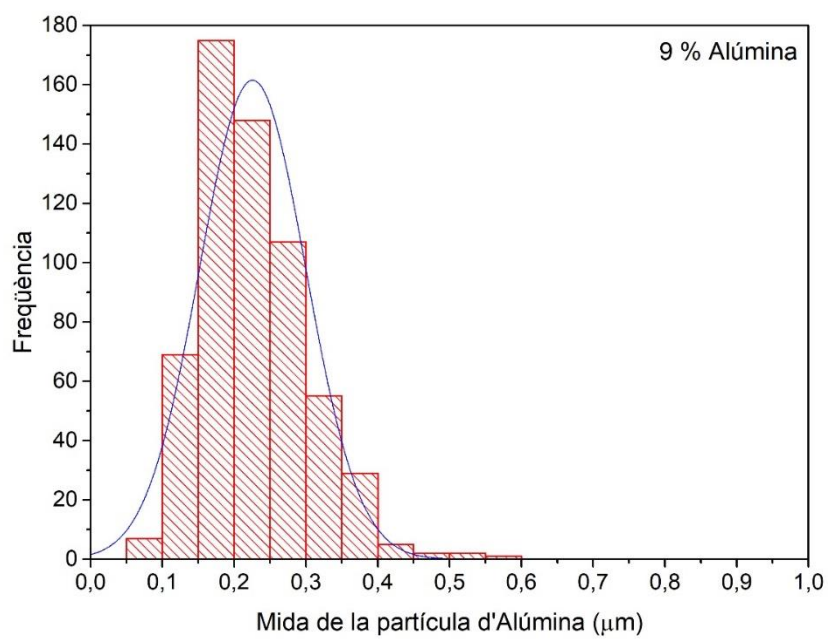
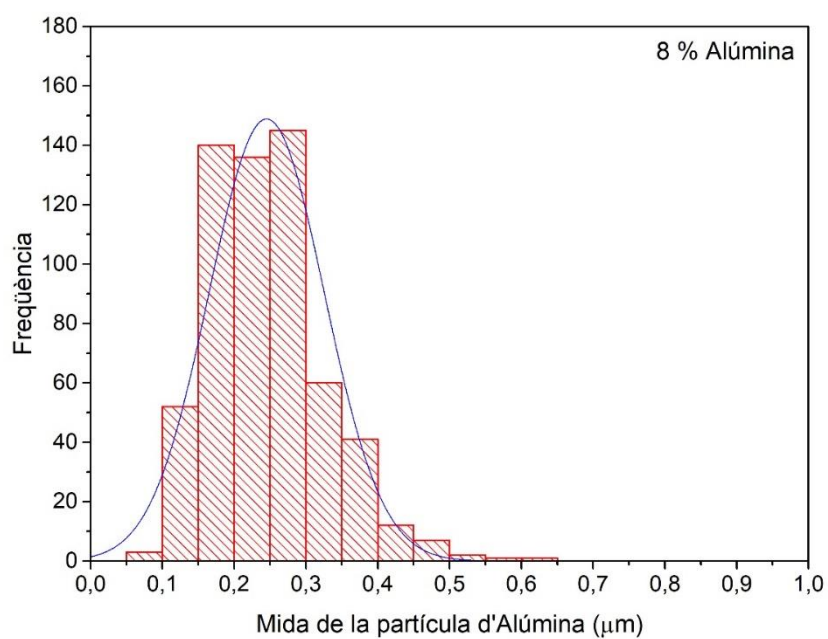


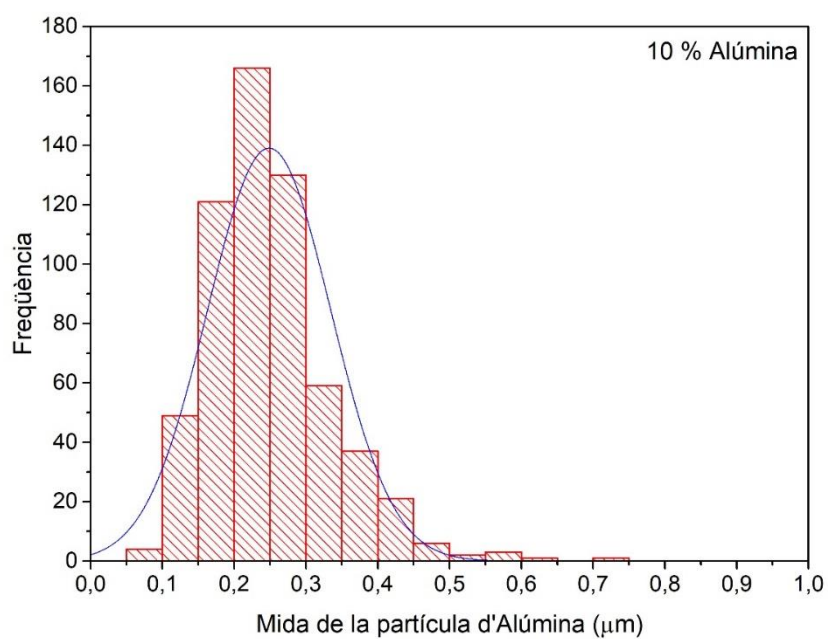












### A3.2 Mida de partícula de la Zircònia

